

SÉRIE A, N° 1167

N° D'ORDRE :

2030

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BONÉT-MAURY

1^{re} THÈSE. — LA VOLATILISATION DU POLONIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Novembre 1928 devant la Commission d'examen.

M^{me} CURIE..... *Présidente.*

MM. MAUGUIN }
DEBIERNE } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A, n° 1167

N° D'ORDRE :

2030

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BONÉT-MAURY

1^{re} THÈSE. — LA VOLATILISATION DU POLONIUM.

2^e. THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Novembre 1928 devant la Commission d'examen

M^{me} CURIE..... *Présidente.*

MM. MAUGUIN..... }
DEBIERNE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	{	P. PUISEUX.	H. LEBESGUE.
		V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	

<i>Professeurs</i>	EMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT...	Minéralogie.
	H. ANDOYER.....	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	REMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY...	Physique.
	CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD..	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.	
P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.	
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.	
G. JULIA.....	Mathématiques générales.	
A. JOB.....	Chimie générale.	
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.	
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.	
EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.	
HENRI VILLAT...	Mécanique des fluides et applications.	
CH. JACOB.....	Géologie.	
P. PASCAL.....	Chimie appliquée.	

E. HÉROUARD..	Zoologie.	E. DARMOIS.....	Physique.
E. PECHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.)	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER.....	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER...	Chimie biologique.
C. MAUGUIN....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY...	Zoologie.
A. DEREIMS....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
R. DONGIER.....	Physique du globe.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.



A Madame MARIE CURIE

*Témoignage de reconnaissance
et de respectueux attachement.*

A MES PARENTS

A MON ONCLE LOUIS

LA VOLATILISATION DU POLONIUM

Par P. BONÉT-MAURY

INTRODUCTION

§ 1. Quelques définitions. — La volatilisation ou vaporisation c'est, par l'effet de l'agitation thermique, l'évasion d'un atome d'un corps liquide, ou solide, hors de la surface qui le retenait.

Si le corps est liquide, on réserve de préférence le nom *d'évaporation* au phénomène.

Si le corps est solide, on emploie plus volontiers le mot *sublimation*.

Enfin, lorsqu'on condense et recueille les atomes volatilisés, l'opération prend le nom de *distillation*.

La vitesse de volatilisation, c'est la masse ou le nombre d'atomes vaporisés par seconde et par cm^2 de la surface volatilisée.

§ 2. Cinétique classique de la sublimation. — Il faut envisager trois cas, suivant que la surface du solide est plongée dans le vide, bornée par sa phase gazeuse ou surmontée par un gaz étranger.

1^o *Dans le vide*. — Les idées modernes sur la structure des cristaux, conduisent à imaginer la surface d'un corps simple cristallisé comme un réseau plan, dont chaque nœud est occupé par un atome qui vibre autour de sa position d'équilibre avec une amplitude à chaque instant variable, mais

une fréquence constante ⁽¹⁾ caractéristique de l'élément.

Chaque atome est lié à la surface par *les forces de cohésion*, encore très mal connues, qu'exercent sur lui les atomes environnants.

L'énergie totale d'agitation thermique de la surface est distribuée à tous moments d'une manière entièrement quelconque entre les atomes, chacun d'eux ne pouvant posséder qu'un nombre entier de quanta d'énergie.

Si l'énergie, dans le sens normal à la surface, possédée à un moment donné par un atome devient égale ou supérieure au travail u_0 nécessaire pour vaincre les forces de cohésion, cet atome s'échappe hors de la surface : il s'est volatilisé. La disparition des atomes ainsi évadés met à jour ceux des couches sous-jacentes, identiques aux précédents, liés au cristal de la même façon, et si la température ne change pas, la vitesse de vaporisation (déterminée par le nombre d'atomes, dont la composante normale de vitesse dépasse une certaine valeur critique), reste constante.

On est donc conduit à cette conclusion d'ailleurs bien vérifiée par l'expérience : *à température constante, la vitesse de sublimation dans le vide est constante.*

Lorsque la température croît, le nombre des atomes, dont la composante normale de vitesse dépasse une valeur critique, augmente suivant une équation de la forme.

$$(1) \quad n = A\sqrt{T}e^{-\frac{u_0}{kT}} \quad \left\{ \begin{array}{l} u_0 = \text{travail d'extraction ;} \\ A = \text{constante caractéristique de l'élément ;} \\ T = \text{température absolue ;} \\ k = \text{constante des gaz pour une molécule (constante de Boltzman).} \end{array} \right.$$

(1) C'est la conception d'Einstein : elle représente très suffisamment les faits, comme le prouve la formule à laquelle elle conduit pour les chaleurs spécifiques des solides. Debye a montré cependant qu'on obtient des résultats encore meilleurs en considérant que les fréquences d'un atome forment un spectre continu qui s'étend de 0 à une fréquence maxima caractéristique.

La vitesse de sublimation croît donc à peu près exponentiellement avec la température.

2° *Système vapeur cristal*. — Si on n'élimine pas la phase gazeuse au fur et à mesure de son apparition, mais qu'on la laisse s'accumuler dans un espace clos, au-dessus du corps, les atomes vaporisés reviennent alors frapper la surface et peuvent se condenser ou « se réfléchir ». L'expérience montre que lorsque la vapeur a acquis une certaine pression, dite pression de sublimation à la température de l'expérience, il s'établit un état d'équilibre, de nature statistique : il s'évapore autant d'atomes qu'il s'en condense.

Si on élimine alors une portion de la phase gazeuse, on provoque la sublimation d'une quantité correspondante de la phase solide. On peut donc, en réglant l'élimination de la phase vapeur, faire varier depuis 0 jusqu'à la valeur maxima correspondant à cette température, la vitesse d'évaporation d'un solide baignant dans sa vapeur, comme la loi du déplacement de l'équilibre permettait d'ailleurs de le prévoir.

3° *Cas d'un gaz étranger*. — Si le cristal est plongé dans un gaz, chimiquement inerte, la sublimation provoque la formation d'une gaine de vapeur saturée enveloppant la surface. La vitesse d'évaporation est alors entièrement commandée par la rapidité avec laquelle cette gaine diffuse dans le gaz environnant, rapidité très largement variable avec la nature, la pression et les mouvements du gaz.

§ 3. *Les théories de Langmuir*. — Partant de l'idée que le choc d'un atome de gaz sur une surface liquide ou solide, est complètement *inélastique*, Langmuir (1) en a tiré des considérations très intéressantes sur le mécanisme de l'évaporation et de la condensation, et donné une théorie très séduisante de l'adsorption des gaz par les solides.

La condensation. — L'idée fondamentale de la théorie, c'est qu'il n'y a jamais rebondissement élastique d'un atome sur une surface, quelles que soient la vitesse de l'atome et

la température de la surface. Tous les atomes qui frappent une paroi solide ou liquide y demeurent condensés.

La réflexion. — Le phénomène de réflexion consiste alors dans la réévaporation après un certain temps perdu, d'une plus ou moins grande fraction des atomes condensés. Il n'y a plus, comme l'expérience l'a vérifié, aucun lien entre la direction des atomes incidents, et celle des atomes « réfléchis ». Ces derniers sont répartis, comme nous le verrons plus tard, suivant la *loi du cosinus*.

La vitesse de sublimation. — Considérons un cristal en équilibre avec sa vapeur saturée. Nous avons vu que cet équilibre était de nature statistique : il s'évapore autant d'atomes qu'il s'en condense. Or, la théorie cinétique des gaz permet de calculer facilement la masse de gaz qui frappe 1 cm^2 de surface du cristal par seconde. Cette masse v est donnée par l'expression :

$$(2) \quad v = 43,75 \cdot 10^{-6} \cdot p \sqrt{\frac{M}{T}} \quad \left\{ \begin{array}{l} p = \text{pression de la vapeur} \\ \text{en dynes/cm}^2; \\ v = \text{masse en gramme par} \\ \text{seconde et par cm}^2; \\ M = \text{poids moléculaires;} \\ T = \text{température absolue.} \end{array} \right.$$

D'après l'hypothèse de Langmuir, c'est aussi la masse des atomes condensés dans le même temps et puisqu'il y a équilibre entre les 2 phases, cette expression nous donne également la masse des atomes évaporés par cm^2 par seconde. La vitesse de sublimation dans le vide est donc donnée par l'expression (2).

Langmuir (2) dans cette formule, substitue à p sa valeur théorique calculée au moyen de la formule de Clapeyron et donnée par l'expression :

$$(3) \quad \text{Log } p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_p - c_p) dT + i$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_p = \text{chaleur spécifique moléculaire pour l'état gazeux;} \\ c_p = \text{chaleur spécifique moléculaire pour l'état condensé;} \\ \lambda_0 = \text{chaleur d'évaporation au zéro absolu;} \\ i = \text{constante d'intégration dite constante chimique.} \end{array} \right.$$

Or $C_p = \frac{5}{2} RT$ et après discussion sur l'expression qui donne c_p en fonction de T , Langmuir parvient pour v à la relation :

$$(4) \quad \log_{10} v = \frac{A}{C} - \frac{B}{C} \log_{10} T - \frac{\lambda_0 + E}{C.T} - \frac{D.T}{C} \quad (A, B, C, D, E \text{ sont des constantes}).$$

L'adsorption des gaz par les solides. Théorie de Frenkel. — Lorsque des atomes gazeux ou une vapeur métallique viennent frapper une surface il s'y condensent puis, au bout d'un certain temps, s'évaporent. La durée de cette condensation doit varier très largement autour d'une valeur moyenne, et l'on peut calculer, par analogie avec la désintégration des radio-éléments, une vie moyenne des atomes condensée sur une surface. Frenkel (3) a développé quantitativement cette idée due à Langmuir, et montré que cette vie moyenne τ , se calcule par l'expression :

$$(5) \quad \tau = t_0 e^{\frac{u_0}{kT}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t_0 = \text{période de vibration caractéristique des atomes condensés;} \\ u_0 = \text{travail d'extraction;} \\ T = \text{température absolue;} \\ k = \text{constante de Boltzman.} \end{array} \right.$$

Il a précisé la théorie de l'adsorption donnée par Langmuir (1), et expliqué dans ses moindres détails le phénomène de la température critique de condensation, découvert par Knudsen (4). Nous allons rapidement exposer sa théorie.

Considérons une surface bombardée par des atomes gazeux. Soit v le nombre d'atomes qui frappent la surface par cm^2 et par seconde; la réévaporation de ces atomes n'étant pas instantanée, il en résulte qu'il restera sur la paroi un certain nombre n d'atomes adsorbés. Ce nombre va croissant, jusqu'au moment où l'afflux des atomes qui se condensent est compensé par le départ de ceux qui s'évaporent et à ce moment :

$$(6) \quad v = \alpha \cdot n \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{\tau} \text{ représente la probabilité d'évasion} \\ \text{d'un atome sur la surface pendant une} \\ \text{seconde.} \end{array} \right.$$

Si v est grand la surface se couvrira entièrement d'une couche monoatomique adsorbée avant que les deux phénomènes s'équilibrent, et les atomes du gaz viendront frapper une paroi entièrement couverte.

Deux cas peuvent se présenter :

1° L'affinité des atomes adsorbés entre eux est plus petite que celle qui les lie à la surface. Les atomes qui frappent la couche adsorbée s'évaporent très rapidement, et il ne peut se former qu'une couche monoatomique : *c'est le phénomène de l'adsorption.*

2° Si au contraire les atomes adsorbés s'unissent plus énergiquement entre eux qu'avec la surface, la deuxième couche et les suivantes se constitueront avec une très grande rapidité : *c'est le phénomène de la condensation.*

Dans ce dernier cas, Frenkel, admettant que les atomes condensés sont mobiles sur la surface et constituent une sorte de gaz à deux dimensions, estime que dans la première couche formée les atomes sont réunis par deux, et que ces grou-

pements jouent un rôle fort important en servant de noyaux de condensation.

Telles sont, très brièvement exposées, les théories que Langmuir a développées dans une série de mémoires et appuyées par de nombreuses expériences.

En dehors des très remarquables travaux de Knudsen (4) sur les gaz raréfiés, la condensation et la réflexion des vapeurs, l'évaporation, il n'y a que peu de chercheurs qui se soient intéressés à ces questions. Weyssenhoff (5), Volmer (6), Estermann (7), Chariton et Semenoff (8), Cockcroft (9) sont les seuls qui aient continué ces recherches, et leurs résultats sont en très bon accord avec les hypothèses de Langmuir et la théorie de Frenkel.

§ 4. La notion de température de vaporisation. — Il est tout à fait indispensable d'examiner de très près ce qu'on entend par température de vaporisation, car la très grande confusion qui règne dans l'ensemble des travaux effectués sur la volatilisation des radioéléments vient presque uniquement du manque total de netteté de cette notion dont la définition est loin d'être précise.

1° Une première origine de cette notion de température de vaporisation doit être cherchée dans un rapprochement plus ou moins intuitif avec la température d'ébullition ou de fusion.

En effet, lorsqu'on chauffe un liquide ou un solide la température s'élève jusqu'au moment où la transformation *liquide-vapeur* ou *solide-liquide* devenant subitement possible dans toute la masse du corps, la température demeure stationnaire malgré l'afflux de chaleur, celle-ci étant alors entièrement utilisée par le changement d'état. On pourrait donc être conduit à penser que, par un mécanisme de régulation analogue la température peut se fixer au cours de la transformation solide-gaz.

Il est bien évident qu'il ne peut en être ainsi, puisque cette

Transformation n'est pas possible au sein d'un cristal : placé dans le vide, un cristal s'évapore uniquement par sa surface et ne présente, quelle que soit sa pression de vapeur, aucun phénomène comparable à l'ébullition.

2^o Si nous chauffons dans le vide un cristal, il se vaporise avec une vitesse croissante et il semble qu'on puisse prévoir tout au moins *théoriquement*, une température remarquable :

C'est la température à laquelle l'énergie cinétique moyenne dans le sens normal à la surface, possédée par chaque atome, égale le travail d'arrachement.

On prévoit en effet intuitivement que, à cette température, les atomes superficiels sont capables de s'évaporer *tous* en provoquant un accroissement brutal de la vitesse de vaporisation qui doit se traduire sur la courbe des vitesses par une discontinuité.

Cette deuxième définition est donc fondée sur l'idée que, comme dans un très grand nombre de phénomènes, les atomes interviennent par leurs propriétés moyennes et qu'on peut, pour l'interprétation des faits, considérer chaque atome comme animé de la vitesse moyenne.

Il est bien évident que cette manière de voir ne peut se justifier dans le cas de la sublimation puisque la vitesse de vaporisation est déterminée par le nombre des atomes animés d'une vitesse *réelle* supérieure à une valeur donnée. Il paraît donc vraisemblable qu'il ne se passera absolument rien de remarquable lorsque l'énergie cinétique moyenne, suivant la normale, sera égale au travail d'extraction et que, comme aux autres températures, il s'échappe simplement une fraction des atomes superficiels.

C'est ce que vérifie l'expérience, Langmuir en effet, a mesuré (2) la vitesse de vaporisation des métaux dans le vide et l'examen des courbes qu'il a obtenues montre qu'elles s'élèvent très régulièrement sans qu'on puisse mettre aucune discontinuité en évidence. Nous donnons ci-dessous la vitesse

de vaporisation du nickel en fonction de la température absolue (fig. 1) calculée d'après la relation donnée par Langmuir (2) :

$$(7) \log_{10} v = \frac{1}{4,58} \left(40,22 - \frac{89,840}{T} - 0,971 \log_{10} T - 0,00206 T \right).$$

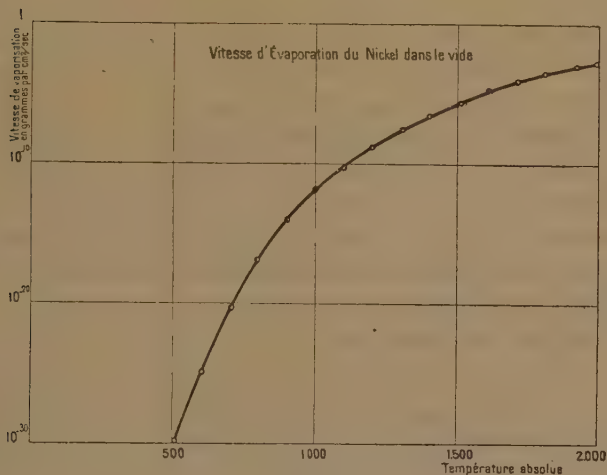


Fig. 1.

On est alors amené à conclure que les deux conceptions sur lesquelles on semblait pouvoir fonder la notion de température de vaporisation ne résistent pas à la critique et qu'il est préférable de renoncer à une notion dont il ne paraît pas possible de donner une définition satisfaisante.

§ 5. La vaporisation des radioéléments (¹). — 1º *Aspect du problème.* — Ne pouvant en général obtenir les radioéléments en quantité pondérable, on est forcé pour les sublimer, de les déposer sur un support non volatil et de chauffer ce support. La couche ainsi obtenue est toujours

(¹) Voir, *in fine*, la bibliographie des travaux antérieurs,

excessivement mince, et ce n'est qu'exceptionnellement et avec grand'peine qu'on peut obtenir des couches dont l'épaisseur dépasse un atome.

En fait on peut admettre que vaporiser un radioélément c'est évaporer une couche monoatomique déposée sur un support. Le problème est absolument identique à la vaporisation d'une couche de gaz adsorbée par un solide et on conçoit qu'il puisse être beaucoup plus compliqué et assez différent du phénomène de la sublimation des corps solides. Il est facile de prévoir, par exemple que :

1^o La vitesse doit inévitablement dépendre des forces qui lient le corps actif au support, c'est-à-dire de la nature de ce dernier.

2^o Cette vitesse ne sera certainement pas constante à température constante, car le nombre d'atomes vaporisables par unité de surface diminuera au cours de l'évaporation.

3^o *La fraction vaporisée.* — La rapidité de la volatilisation n'est plus caractérisée dans le cas des radioéléments par la vitesse de vaporisation telle que nous l'avons définie, mais par son quotient α , par la masse m de radioélément présente sur la surface à l'instant t .

$$(8) \quad \alpha = \frac{dm}{d} \cdot \frac{1}{m} = \frac{d \log m}{dt}.$$

Ce nombre α possède dans le cas des couches monoatomiques une signification physique tout à fait analogue à celle de la vitesse de sublimation. Il représente, en effet, dans chaque unité de temps la fraction des atomes chauffés qui s'évaporent hors de la surface, c'est-à-dire la probabilité de vaporisation d'un atome dans cette unité de temps et son inverse $\frac{1}{\alpha}$ n'est autre que le *temps moyen de séjour*, ou *vie moyenne* mise en évidence par Frenkel dans le cas de l'adsorption. Si, comme dans le cas des solides, les atomes adsorbés étaient tout liés au support par les mêmes forces, cette *fraction vaporisée* α , (tout comme la vitesse de subli-

mation) serait constante lorsque la température reste invariable. C'est l'éventualité la plus simple qui puisse se présenter et dans ce cas la masse du radioélément à vaporiser doit décroître exponentiellement avec le temps suivant une expression de la forme :

$$(9) \quad m = m_0 e^{-\alpha t}.$$

3° *La température de vaporisation.* — Si l'on avait admis au cours de la sublimation des solides, l'existence d'une température de vaporisation, on aurait été conduit à la définir, dans le cas d'une couche adsorbée, exactement de la même manière et à prévoir que cette température devait se traduire par une discontinuité sur la courbe liant la fraction évaporée à la température. C'est la recherche de cette discontinuité qu'ont entrepris les auteurs qui ont étudié la vaporisation des radioéléments ⁽¹⁾. Comme elle ne peut exister, pour les raisons que nous avons mises en évidence plus haut (car la fraction vaporisée $\alpha = \frac{1}{\tau}$ croît encore exponentiellement avec la température, comme le montre la formule (5), p. 5), on ne peut s'étonner de l'incohérence des résultats obtenus : toute irrégularité, toute sinuosité de la courbe de vaporisation étant prise pour la discontinuité cherchée.

Or, ainsi que nous l'avons constaté, la vaporisation des radioéléments est un phénomène très suffisamment compliqué, parce que constitué par la superposition de mécanismes différents, pour que la courbe puisse présenter de telles apparences. La température de décondensation de l'émanation en est un très bon exemple: si en effet, après avoir condensé de l'émanation dans un serpentin refroidi par l'air liquide, on

(1) La plupart espérait d'ailleurs, plus ou moins intuitivement un départ brusque de la courbe, espérance fondée sans doute sur l'idée que tant que l'énergie cinétique moyenne suivant la normale demeurait inférieure au travail d'extraction, il ne pouvait y avoir vaporisation.

le laisse lentement se réchauffer en entraînant l'émanation vaporisée au moyen d'un courant gazeux, la mesure de l'émanation entraînée fournit une courbe liant à la température la quantité vaporisée à chaque instant. L'expérience montre que les courbes obtenues variables comme on pouvait le prévoir, avec la nature de la paroi froide, la vitesse du courant gazeux, la rapidité du réchauffement présentent dans certains cas un départ très brusque permettant de définir une sorte de température de décondensation ⁽¹⁾.

Il semble bien, en définitive, qu'il faille, dans le cas des radioéléments, renoncer à la notion de température de vaporisation et on est amené alors à se demander quel intérêt s'attache au fond à sa détermination.

On pouvait espérer que par analogie avec la fusion (règle de Richards), l'ébullition (règle de Trouton) ou la dissociation des carbonates (règle de Le Chatelier et de Matignon) la température de vaporisation serait grossièrement proportionnelle à la chaleur de volatilisation, c'est-à-dire au travail d'extraction u_0 dont la connaissance présente, comme nous le verrons plus loin, une grande importance. Obligés d'abandonner la notion de température de vaporisation il nous faudra mesurer la fraction vaporisée α à chaque température pour obtenir sinon une mesure, du moins des renseignements sur l'ordre de grandeur de u_0 .

4° *Conclusions.* — Il se dégage de cet examen critique, qu'il faut dans l'état actuel de nos connaissances :

1° Renoncer à la notion de température de vaporisation, qu'on ne peut ni définir ni mesurer.

2° Prévoir par suite que, dans le cas le plus favorable (loi

(1) L'évaporation des émanations condensées constitue un phénomène semblable à la volatilisation du Polonium. Les courbes déterminées dans les deux cas présentent des similitudes frappantes et les résultats obtenus avec le Polonium permettent d'expliquer les difficultés rencontrées par les auteurs qui ont cherché à mesurer, pour les émanations, une température de condensation,

exponentielle à température constante) la caractérisation d'un radioélément exigera la connaissance de toute la courbe liant la fraction évaporée α et la température.

§ 6. Intérêt qui s'attache à l'étude de la vaporisation des radioéléments. — L'étude de la vaporisation des radioéléments présente un intérêt double, car on peut l'envisager, soit au point de vue cinétique, soit au point de vue de la radioactivité.

1° *Point de vue cinétique.* — Les radioéléments présentent de très grands avantages expérimentaux ; on peut les suivre atome par atome, car on les localise et les dénombre facilement.

L'étude de la vaporisation d'une couche monoatomique active devait être, dans ces conditions, plus aisée que celle d'un élément inactif et nous avons montré, à propos des théories de Langmuir, tout l'intérêt d'un tel travail, car ce mécanisme est à la base de toutes les conceptions sur la condensation des vapeurs métalliques et les phénomènes connexes comme l'adsorption.

2° *Point de vue de la radioactivité.* — I. — Il était légitime d'espérer que la détermination de la vitesse de vaporisation, si les résultats obtenus étaient réguliers, permettrait d'évaluer l'ordre de grandeur du travail d'extraction, u_0 , c'est-à-dire des forces liant l'atome radio-actif à son support.

Or, ce travail représente vraisemblablement en grande partie l'affinité des 2 atomes en présence, et sa connaissance pour un même support et différents radio-éléments devrait permettre de confirmer le classement de ces éléments dans le système périodique.

II. — Si un radioélément lié à un support entre dans une combinaison chimique, ses liaisons seront très certainement modifiées. La détermination de la vitesse de vaporisation devrait donc permettre l'étude des propriétés chimiques des radioéléments.

III. — La vaporisation conduit à la séparation d'éléments radioactifs chimiquement difficiles à isoler, et il est sans doute possible de mettre au point une méthode générale et pratique permettant la préparation des radioéléments par ce procédé.

§ 7. **But et plan du travail.** — Les résultats contradictoires précédemment obtenus, le manque de netteté et de régularité des phénomènes observés nous ont conduit à penser que, pour jeter quelque clarté sur la question, il était indispensable de reprendre ce problème à l'origine, c'est-à-dire étudier la vaporisation d'un radioélément dans les conditions les plus simples possibles et en fixer nettement les lois par une étude expérimentale serrée.

Comme radioélément, nous avons choisi le polonium parce que ce corps est facile à préparer, utiliser et mesurer, grâce à sa période relativement longue.

Comme support nous avons choisi le nickel :

1^o Parce qu'il convient bien par ses qualités thermiques ⁽¹⁾ et électriques ;

2^o Parce que le polonium s'y dépose rapidement et facilement ;

3^o Parce qu'il est difficilement oxydable, paraissait peu susceptible de s'unir au polonium, et s'obtient très pur (procédé au nickel-carbonyle).

Nous avons jugé indispensable d'opérer dans le vide. La présence d'un gaz étranger compliquant nécessairement beau-

(1) En extrapolant la courbe de la figure 1 on trouve que, à 427^o centigrades il s'évapore par cm² de surface et par seconde $8,4 \times 10^{-21}$ g. de nickel, donc en une heure 3×10^{-17} g. La masse d'un cm² d'une couche monoatomique de nickel est de $2,2 \times 10^{-7}$ g., c'est-à-dire que la fraction de la surface, évaporée après une heure est voisine de 10^{-10} . La fraction du polonium, entraînée de ce fait, est donc négligeable et on peut pratiquement considérer comme nulle l'évaporation du nickel, au-dessous de 400^o.

coup le phénomène, soit que ce gaz réagisse au cours de l'expérience sur le support chauffé ou sur le radioélément, soit qu'il ralentisse l'évaporation en s'opposant à la diffusion de la vapeur active.

Il était dans nos intentions d'étendre ensuite les résultats obtenus à plusieurs radioéléments et plusieurs supports. En fait, les difficultés expérimentales rencontrées ont été telles que nous avons dû nous borner au polonium déposé sur le nickel et sur le platine.

Le présent travail est divisé en trois parties :

I. — *Préparation des sources.*

II. — *La vaporisation dans l'espace.*

Détermination de la loi suivant laquelle les atomes de polonium volatilisés hors du nickel, se répartissent dans l'espace.

III. — *La vaporisation dans le temps.*

Détermination de la loi liant au temps la masse de polonium vaporisée :

1° A température constante ;

2° A températures croissantes.

PREMIÈRE PARTIE .

Préparation des sources.

La préparation des sources constitue, à notre avis, la principale difficulté des expériences de vaporisation et elle exige, des soins minutieux si l'on veut obtenir des résultats comparables.

Les sources que nous avons utilisées étaient constituées par un ruban de nickel ou de platine (largeur 3 mm., longueur 12 mm., épaisseur 0 mm. 1) portant en son centre le polonium, réparti sur une surface circulaire de 0 mm² 12.

§ 1. Le polonium. Préparation et mesure. — Le polonium était obtenu à partir du dépôt actif à évolution lente formé dans les ampoules ayant contenu du radon. Après l'avoir séparé suivant la technique utilisée à l'Institut du Radium, on le purifiait par : dépôt sur argent, dissolution de la lame d'argent dans l'acide azotique et précipitation de l'argent par l'acide chlorhydrique.

Après 3 opérations on obtient une solution chlorhydrique de polonium qui ne laisse plus de résidu par évaporation sur une lame de microscope. Nous avons utilisé pour préparer toutes nos sources une solution de polonium dans l'acide chlorhydrique N/10 qui renfermait par mm³ $3,2 \times 10^{-10}$ g. de polonium.

La quantité de polonium en expérience est mesurée par le courant de saturation produit dans une chambre d'ionisation portée à 528 volts et dans laquelle le rayonnement est complètement absorbé. Le courant est mesuré en valeur absolue à l'aide d'un électromètre et d'un quartz piézo-électrique par la

méthode de compensation. La couche de polonium utilisée étant monoatomique, le courant de saturation est dans ces conditions proportionnel à la masse du radioélément : un courant de saturation de 1 U E S est produit par $1,6 \times 10^{-10}$ g. de polonium, soit $4,6 \times 10^{14}$ atomes.

Avant chaque série de mesure on vérifiait l'installation en mesurant l'activité d'un étalon à l'oxyde noir d'urane.

Nous avons toujours utilisé des sources faibles (au maximum 5×10^{-10} g. de polonium) ce qui supprimait la contamination de la chambre inévitable avec des sources fortes et permettait des mesures plus faciles.

La précision est variable suivant l'activité mesurée : de 0,07 à 3 U E S, l'erreur est due à l'appréciation du temps de compensation et demeure inférieure à 2 o/o si l'activité est comprise entre 1,5 et 3 U E S, à 1 o/o si l'activité est comprise entre 0,07 et 1,5 U E S.

Au-dessous de 0,07, le mouvement propre introduit une erreur absolue constante et inférieure à 7×10^{-4} U E S.

On peut donc compter sur une précision de 2 o/o pour les activités comprises entre 0,035 et 3 U E S et 1 o/o pour celles comprises entre 0,07 et 1,5.

§ 2. **Nettoyage du ruban.** — Comme l'avaient déjà fait remarquer différents auteurs ⁽¹⁾ la propreté de la surface sur laquelle on dépose le Polonium, présente pour la vaporisation une importance capitale ; on ne saurait trop insister sur ce point.

Il faut, en effet, être certain que seuls sont en présence des atomes de Po et de Ni, et qu'ils ne sont pas séparés (ou plutôt liés) par l'intermédiaire d'autres atomes ou molécules.

a) **RUBAN DE NICKEL.** — La question du nettoyage du nickel nous a donc tout particulièrement retenus, et nous nous sommes finalement arrêtés à la technique suivante :

(1) MAKOWER, WOOD, BARRAT et WOOD, Voir Bibliographie *in fine*.

1° *Décapage*. — On nettoie tout d'abord le nickel au papier émeri fin jusqu'à ce qu'il soit bien brillant, on lave ensuite à l'eau distillée, puis au chloroforme anesthésique, solvant organique très pur. On sèche au papier Joseph.

2° *Chauffage dans le vide*. — Le ruban ainsi décapé et dont la surface semble déjà propre est placé dans le vide et progressivement chauffé au blanc éblouissant c'est-à-dire vers 1 200 à 1 300° pendant 10 minutes.

A 1 mm. à peu près au-dessus du ruban se trouve un disque de cuivre, parallèle, soigneusement nettoyé au papier émeri, à l'acide azotique et à l'eau distillée, et qui est refroidi à -187° par de l'air liquide (voir : description de l'appareil, p. 32 et fig. 5).

Le nickel se vaporise à 1 200° avec une vitesse notable⁽¹⁾; les atomes évaporés entraînent les altérations qui peuvent souiller la surface, et leur départ met à jour des atomes de nickel parfaitement propres. Impuretés et nickel évaporés se condensent sur la paroi froide et n'ont aucune chance de revenir sur le ruban. Le disque froid intercepte également les molécules de gaz résiduels qui viendraient heurter le ruban et améliore ainsi le vide au-dessus de celui-ci.

On laisse refroidir le ruban jusqu'à 15° , dans les mêmes conditions (bon vide et paroi froide) ce qui demande 30 ou 40 minutes. On rétablit, avec de l'air soigneusement desséché, la pression atmosphérique, et le ruban, très rapidement sorti de l'appareil, est immédiatement activé avec une solution chlorhydrique de polonium.

Le temps qui s'écoulait entre le commencement de la rentrée d'air et l'activation variait entre 1 minute et demie à 2 minutes. Les plus grandes précautions étaient prises pour que la surface de nickel, saisie avec des pinces, ne puisse pas

(1) Il s'évapore en 10 minutes $1,2 \times 10^{-4}$ g. de nickel par cm^2 , c'est-à-dire 5×10^2 couches monoatomiques qui correspondent à une diminution d'épaisseur du ruban de 1×10^{-5} cm.

être souillée durant cette courte manipulation. Les surfaces de nickel ainsi obtenues étaient parfaitement belles et brillantes, et en les examinant au microscope, en lumière diffuse, on ne pouvait y distinguer aucune trace d'altération.

b) RUBAN DE PLATINE. — Nous avons utilisé la méthode précédente pour la majorité de nos sources. Quelques-unes préparées avec des rubans nettoyés de la manière suivante, nous ont cependant donné des résultats tout à fait comparables à ceux que fournit la première méthode.

Le ruban est chauffé dans du bisulfate de potassium en fusion durant 30 minutes. On le laisse refroidir, le lave abondamment et le plonge pendant 1 heure dans de l'eau distillée, fréquemment renouvelée. Le ruban est ensuite séché et porté au blanc éblouissant dans la flamme d'un chalumeau pendant 1 minute. On l'active immédiatement.

L'activation, c'est-à-dire le dépôt d'un radioélément sur un support peut s'effectuer de deux manières :

a) Par voie humide : électrolyse ou dépôt électrochimique;

b) Par voie sèche : condensation du radioélément gazeux.

§ 3. Activation par voie humide. — Il était indispensable pour pouvoir mener à bien ce travail de préparer des sources de surface très faible, géométriquement bien définie et constante. On y parvient aisément en limitant à un très petit cercle la surface de contact entre la solution de polonium et la surface qu'on veut activer.

1° DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — L'appareil (fig. 2) se compose d'un tube capillaire (0 mm. 36 de diamètre intérieur, 0 mm. 5 de diamètre extérieur) fixé à l'aide de deux colliers, dans un support qui le maintient vertical et dont le socle est constitué par un plan de cuivre bien dressé. Le support est construit de façon que l'axe du tube soit perpendiculaire au

plan du socle et la base du tube est dressée dans cette position ⁽¹⁾.

En interposant, entre la base du tube et le socle, le ruban de nickel, on réalise ainsi une petite cuve cylindrique qui grâce aux dimensions capillaires du tube et au rodage se

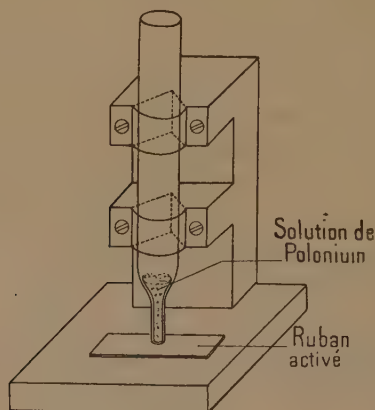


Fig. 2.

montre bien étanche, à condition de ne pas trop la remplir. On améliore d'ailleurs l'adhérence du rodage en plaçant entre le ruban et le socle 2 ou 3 épaisseurs de papier Joseph dont l'élasticité assure un bien meilleurs contact.

Une pipette très fine, munie d'un tube de caoutchouc terminé par un embout d'aspiration en verre, permettait très facilement de remplir ou de vider cette cuve, opération facilitée par la très grande propreté du verre et surtout du nickel, conditions indispensables d'une bonne mouillabilité. La pipette et le tube étaient, après chaque activation, soigneusement nettoyés avec une solution d'acide chlorhydrique N/10

(1) On obtient facilement un dressage très suffisant en faisant tourner le tube dans ses colliers, sur du papier émeri, de finesses croissantes, imbibé de térébenthine camphrée et interposé entre le socle et le tube.

pur et séchés dans un courant d'air comprimé desséché et filtré. On les conservait dans un flacon rodé, à l'abri de la poussière.

On obtient, avec ce dispositif, des sources bien planes et parfaitement circulaires : leur diamètre mesuré sur photographie était égal à 0 mm. 4, et ce cercle renfermait au moins 95 0/0 de l'activité. On peut donc tout à fait, comme le vérifie l'expérience, les assimiler à des sources ponctuelles.

2° L'ÉLECTROLYSE. — Nous avons effectué de nombreux essais en prenant pour anode la lame de nickel, et pour cathode une petite lame de platine plongée dans le tube. L'électrolyse s'effectuait, suivant les indications de Meyer et Schweidler (10), en solution nitrique N/10 avec une densité de courant de 10^{-6} ampères par cm^2 .

Les résultats obtenus ont été tout à fait décourageants, tant au point de vue du rendement que de la propreté des surfaces activées obtenues. Le procédé est certainement utilisable, mais l'incohérence des résultats obtenus nous a conduits à penser qu'une mise au point, sans doute assez longue, était nécessaire pour adapter le procédé aux circonstances très spéciales où s'opérait l'électrolyse (très petite surface, agitation nulle de l'électrolyte). Nous y avons complètement renoncé.

3° LE DÉPÔT ÉLECTROCHIMIQUE. — C'est la méthode que nous avons utilisée pour préparer presque toutes nos sources ; nous lui consacrerons un paragraphe spécial.

§ 4. Le dépôt électrochimique. — Marckwald et V. Lerck (11) ont montré que les substances radioactives peuvent se déposer sur une lame de métal plongée dans leur solution et que par cette méthode on peut obtenir d'excellents rendements. Hevesy et Paneth (12) reprenant l'étude du phénomène ont constaté que la vitesse de dépôt dépend de la différence de potentiel qui existe entre la lame et la solution, et qui n'est

parfaitement définie que dans le cas d'un métal plongeant dans une solution renfermant ses ions. Si elle n'en renferme pas, on observe en effet des tensions variables et incertaines ; des traces du métal entrent en solution en quantité plus ou moins grande suivant les conditions (par exemple sous l'influence de l'oxygène de l'air) et à ces quantités dissoutes en quelque sorte accidentellement, correspondent naturellement des forces électromotrices tout à fait accidentelles.

Nous ne possédons aucun renseignement sur ces tensions variables et nos connaissances sur le dépôt électrochimique du polonium, effectué en général avec une solution qui ne renferme pas les ions du métal, sont purement empiriques. On sait seulement d'une manière générale que le dépôt s'effectue beaucoup plus rapidement et complètement en solution acide qu'en solution alcaline ou neutre.

1° SOURCES SUR NICKEL. — a) *Etude de la vitesse de dépôt.*
— En déposant sur une lame de nickel une goutte d'une solution de Po dans l'acide acétique à 10 o/o, on précipite sur la lame en quelques heures 80 à 90 o/o de polonium.

Mais avec notre dispositif très particulier (surface à activer très petite, volume de solution active faible, agitation impossible) les rendements obtenus furent pratiquement nuls. Comme, dans le cas du nickel, sa passivité vient encore compliquer le phénomène, nous avons renoncé à étudier, sur la vitesse de dépôt, l'influence du potentiel ⁽¹⁾ et cherché empiriquement si d'autres acides et d'autres concentrations ne pouvaient donner de meilleurs résultats. Nous avons dans ce but étudié la rapidité avec laquelle le polonium dissous dans différents acides se dépose sur de très petites surfaces de nic-

⁽¹⁾ PANETH et HEVESY (12), puis Mme WERTENSTEIN (13) et récemment JOLIOT (14) ont montré que la vitesse de dépôt sensiblement nulle pour les potentiels électrochimiques positifs élevés présente un départ brusque vers + 0 v. 4/Hg et croît lorsque la différence de potentiel s'abaisse.

kel (7 mm^2), lorsqu'on fait varier l'acidité totale de la solution.

Nous avons expérimenté sur les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et acétique ; fait varier le titre de l'acide de $N/1\ 000$ à $2\ N$; la concentration du Po de $0,3$ à 1 unité électrostatique par cm^3 et suivi le dépôt pendant 90 heures.

De ces expériences se sont dégagées les conclusions suivantes *valables seulement dans notre cas particulier* :

1° La quantité déposée varie à peu près linéairement avec le temps (1).

2° La quantité déposée augmente avec le titre de l'acide.

3° L'anion a une influence certaine (à dissociation égale) et en les classant dans l'ordre de la rapidité de dépôt, on trouve : acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, acétique.

4° L'addition d'ions nickel ne paraît pas influencer la vitesse.

5° Dans les limites où on l'a fait varier ; la concentration du Polonium n'influe pas.

Il en résulte que pour obtenir, dans ces conditions, la vitesse maxima de dépôt, il faut utiliser une solution de Po dans l'acide chlorhydrique N ou $N/10$.

b) *Choix de l'acide. Oxydation du nickel.* — Le nickel qui ne s'oxyde que très lentement à l'air, s'altère assez rapidement au contact d'une solution acide, surtout quand sa surface n'est pas parfaitement propre et cette altération nous a guidé dans le choix d'un acide. Nous avons donc noté l'aspect de la surface au cours de l'activation avec les différents acides et, sommes arrivés aux conclusions suivantes :

En solution nitrique, l'oxydation est très rapide.

(1) Pour HCl , SO_4H_2 et NO_3H $0,001\ N$. Pour NO_3H de concentration supérieure, il y a dissolution de la lame de nickel, entraînant le Po déjà déposé. Pour l'acide acétique, le dépôt est pratiquement nul, quel que soit le titre de l'acide ($0,5\ 0/0$ de Po déposé dans les circonstances les plus favorables : acide normal et 63 heures).

En solution acétique : seul l'acide 10 N, et seulement au bout de 44 heures ternit la surface.

En solution sulfurique : pas d'oxydation.

En solution chlorhydrique : a) normale : l'oxydation est perceptible au bout de 3 heures ; b) 1/10^e normale : à peine visible au bout de 60 heures.

Ces résultats ont été obtenus avec des surfaces de nickel nettoyées au papier émeri, puis à l'eau distillée ; avec les surfaces parfaitement propres obtenues par distillation dans le vide, l'acide chlorhydrique normal n'oxyde pas la surface, même au bout de 48 heures.

Par conséquent avec l'acide chlorhydrique N/10, une durée de contact de 1 ou 2 heures, et une surface de nickel parfaitement propre, il ne peut pas y avoir d'altération de la surface. C'est ce que nous avons vérifié : un ruban de nickel chauffé préalablement dans le vide demeurerait, au bout de 4 jours, parfaitement brillant. Il ne présentait, examiné au microscope en lumière diffuse aucune trace d'altération, sauf un très léger halo beaucoup plus large que le diamètre du tube de verre (que nous avons d'ailleurs toujours obtenu sans pouvoir en expliquer la provenance, car il était séparé de la base du tube de verre par une zone annulaire intacte).

Cependant, avec les concentrations de Polonium employées ($3,2 \times 10^{-10}$ g. par mm³) et en utilisant HCl N/10, nous n'avons jamais pu obtenir, à l'endroit où le polonium se dépose, une surface parfaitement nette. Il semble bien, à l'œil nu, que le nickel reste intact, mais en examinant le ruban, au microscope, obliquement, en lumière diffuse, on aperçoit toujours à l'endroit actif une légère ternissure de la surface.

Il est certain, étant donné l'impossibilité de l'intervention de l'acide chlorhydrique, que l'altération est due à l'action chimique des rayons du Po, par formation de chlore et que par la méthode du dépôt électrochimique, il est impossible de l'éviter.

c) *Conclusion.* — Nous avons employé une solution dans

l'acide chlorhydrique N/10 qui nous a donné des résultats très réguliers. Il se déposait en 1 heure à peu près 1 o/o du polonium présent dans la solution.

2° SOURCES SUR PLATINE. — On pouvait prévoir, le platine étant un métal noble, que les rendements seraient, sans une source extérieure de potentiel, presque nuls. Nous avons réussi cependant, en utilisant soit une solution dans HCl normal soit une solution dans l'eau régale (2 vol HCl normal + 1 vol NO^3H normal) à préparer une quinzaine de sources mais avec des rendements parfaitement irréguliers qui montraient combien la différence de potentiel lame-solution est accidentelle.

§ 5. Activation par voie sèche. — Nous avons préparé quelques sources par condensation du polonium vaporisé, dans le vide, hors du nickel ou du platine sur lesquels il avait été précipité par dépôt électrochimique.

1° DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Le polonium se condense totalement comme nous l'avons établi, lorsque la surface qui le reçoit est à la température de l'air liquide ; les rubans sur lesquels on veut recueillir le polonium doivent être refroidis à cette température.

A cet effet, ils étaient (fig. 3) (au nombre de 4) serrés au moyen d'un disque D contre la paroi du vase Dewar, en cuivre, de l'appareil (voir figure 10, p. 44). Un écran E en laiton mince les recouvrait complètement, ne démasquant que quatre ouvertures $\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4$ de 1 mm. de diamètre placées en face de chaque ruban et qui délimitaient la surface à activer ; le reste de la surface des rubans était complètement protégé contre la vapeur de polonium.

Le vide était réalisé dans l'appareil.

La source de polonium S constituée soit par un ruban de platine, soit par un ruban de nickel activés par dépôt électro-

chimique était chauffée et amenée successivement par rotation du rodage en face des 4 trous dans lesquels elle vaporisait son polonium.

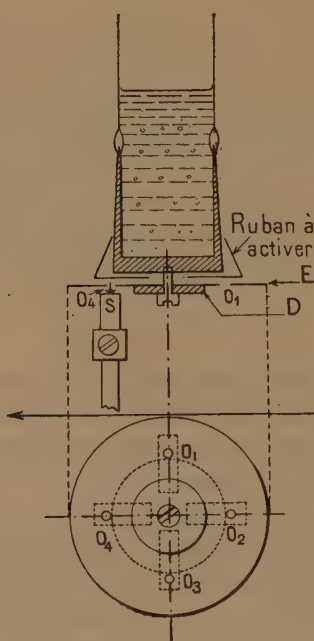


Fig. 3.

2° RENDEMENT. — Le polonium vaporisé est distribué dans l'espace suivant la *loi du cosinus*, c'est-à-dire une loi telle que la quantité vaporisée dans une surface exigüe ($0,8 \text{ mm}^2$ dans le cas présent) décroît très rapidement lorsque la distance de la source à la paroi froide augmente ou lorsque la source n'est pas exactement en face du trou.

Nous avons choisi une distance de $0,5 \text{ mm}$. correspondant à un rendement théorique de 50 o/o , mais les rendements obtenus ont oscillé, à cause des difficultés de réglage entre 10 et 25 o/o . Ils sont cependant demeurés très suffisants pour

nous permettre de préparer des sources parfaitement utilisables.

3^o ASPECT DES SOURCES OBTÈNUES PAR CONDENSATION. — La surface est parfaitement nette et on ne peut déceler, au contraire du dépôt électrochimique, aucune altération. La petite surface sur laquelle est déposé le Polonium ne peut se distinguer du reste du ruban.

DEUXIÈME PARTIE

La vaporisation dans l'espace.

§ 1. Principe de la méthode. — On vaporise, par chauffage dans le vide, une source sensiblement ponctuelle de polonium déposé sur une surface plane de nickel et on condense tous les atomes évadés sur une surface froide parallèle.

On détermine, par des mesures d'activité, la répartition des atomes condensés et on compare les résultats obtenus aux résultats prévus par la théorie.

§ 2. Données théoriques. — Considérons un élément de surface dS d'un corps solide en équilibre avec sa vapeur saturée.

Soit n le nombre de molécules de gaz qui frappent par seconde cet élément.

D'après la théorie cinétique des gaz la valeur moyenne de n sera :

$$n = \frac{1}{\pi} N \bar{c} dS \quad \left\{ \begin{array}{l} N = \text{nombre de molécules par cm}^3. \\ \bar{c} = \text{vitesse quadratique moyenne.} \end{array} \right.$$

Soit dn le nombre de molécules reçues dans l'angle solide $d\omega$ faisant avec la normale à dS l'angle x .

$$dn = \frac{1}{\pi} N \bar{c} dS \cdot d\omega \cdot \cos x.$$

$$dn = \frac{1}{\pi} n \cdot \cos x \cdot d\omega.$$

Mais comme les deux phases solides et gazeuses sont en équilibre statistique, il doit y avoir, si les molécules du gaz

sont condensées au premier choc, un nombre égal de molécules qui quittent le solide dans le même angle.

Il se volatilise dans l'angle $d\omega$, faisant l'angle x avec la normale :

$$dn = \frac{1}{\pi} n \cdot \cos x \cdot d\omega$$

(n étant le nombre total de molécules émises en une seconde par la surface S).

Telle est, sous sa forme différentielle, la loi de distribution que laisse prévoir la théorie cinétique, en admettant

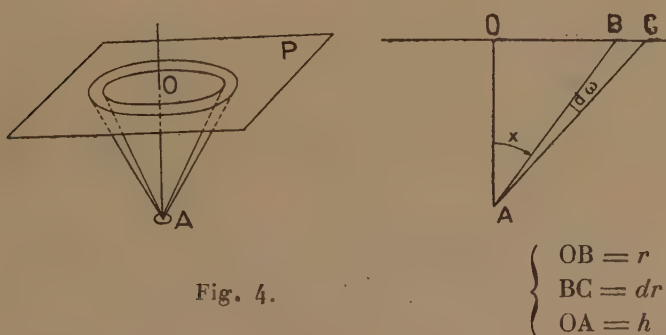


Fig. 4.

$$\left\{ \begin{array}{l} OB = r \\ BC = dr \\ OA = h \end{array} \right.$$

l'hypothèse de la condensation au premier choc. Comme cette loi a été vérifiée par Langmuir (1), par Wood (15) et surtout avec beaucoup de soins, par Knudsen (4), dans le cas du mercure et d'autres métaux volatilisés dans le vide, il était naturel de penser que la vaporisation des radioéléments devait s'effectuer également suivant cette loi, souvent appelée *loi du cosinus* (1).

Elle exprime en somme que la probabilité de volatilisation d'un atome dans une direction est proportionnelle au cosinus de l'angle que fait la direction considérée avec la nor-

(1) Il est intéressant de remarquer que la distribution dans l'espace de la lumière diffusée par une surface suit la même loi, ou *loi de Lambert*.

male, c'est-à-dire qu'elle est maxima suivant la perpendiculaire à la surface.

Répartition théorique sur un plan parallèle à la source.

— Soit A une source plane ponctuelle de polonium, P un plan froid parallèle à la source et qui condense la vapeur de polonium (fig. 4).

Quelle répartition prévoit sur ce plan la loi du cosinus ?

Les causes étant symétriques, les effets doivent l'être et le dépôt de Po sur le plan P, présentera un centre de symétrie situé au point d'intersection du plan P, et de la normale à la source, c'est-à-dire au point O. Les cercles de centre O seront donc des lieux d'égale densité.

Considérons le cône élémentaire d'angle solide $d\omega$, de base dS eu faisant avec OA l'angle x .

Soit n_0 le nombre total d'atomes vaporisés au cours de l'expérience. Le nombre dn d'atomes vaporisés dans ce cône $d\omega$ sera, d'après la loi du cosinus :

$$dn = \frac{1}{\pi} n_0 \cdot \cos x \cdot d\omega$$

mais : $d\omega = dS \frac{\cos x}{a^2}$

et : $dS = 2\pi \cdot r \cdot dr.$

En remplaçant dS puis $d\omega$ par leur valeur, il vient :

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{2 \cos^2 x}{a^2} r dr.$$

Dans le triangle OAB, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{h}{\cos x} \\ r = h \operatorname{tg} x \\ \frac{dn}{n_0} = \frac{2 \cos^2 x}{a^2} \cdot r \cdot dr. \end{array} \right.$$

En y joignant la valeur de dn on a un système de 3 équations à 3 inconnues. Résolvons par rapport à r .

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{2h^2r}{(h^2 + r^2)^2} dr$$

dn représente le nombre d'atomes condensés sur l'anneau dS de rayon r , au cours de l'expérience.

En intégrant de 0 à r , on a le nombre n_r d'atomes condensés sur le cercle de rayon r .

$$\frac{n_r}{n_0} = \int_0^r \frac{2h^2 \cdot r \cdot dr}{(h^2 + r^2)^2} = \frac{r^2}{r^2 + h^2}.$$

En prenant $n_0 = 100$ et en posant $\frac{r}{h} = p$:

$$n_r = 100 \frac{p^2}{1 + p^2}$$

p est une variable réduite, l'introduction de ce *rayon réduit* permet de s'affranchir de la distance h et des unités employées, c'est-à-dire de représenter par une seule courbe toutes les expériences.

En prenant $n_0 = 100$, n_r représente le pourcentage de Polonium évaporé qui a été arrêté par le cercle de rayon r .

§ 3. La réalisation. — La réalisation nécessitait :

1° L'obtention d'un très bon vide, pour que les atomes de polonium voyagent en ligne droite, du nickel à la surface froide, sans rencontrer de molécules interposés ;

2° La préparation de sources planes de Po, sensiblement ponctuelles ;

3° Une surface froide capable de condenser définitivement, et au premier choc, les atomes de Po, de façon à les immobiliser dans leurs positions respectives.

§ 4. Dispositif expérimental. — L'appareil (fig. 5) est essentiellement constitué par un cylindre de laiton, fermé à ses deux extrémités par deux larges rodages tronconiques ; il est muni d'un ajutage latéral permettant d'y faire le vide et percé d'une fenêtre d'accès de 7 cm. de diamètre bordée par

un rodage annulaire plan, fermé par une glace à faces parallèles.

Le rodage inférieur porte deux tiges de cuivre nickelées isolées électriquement, terminées par deux pinces qui serrent,

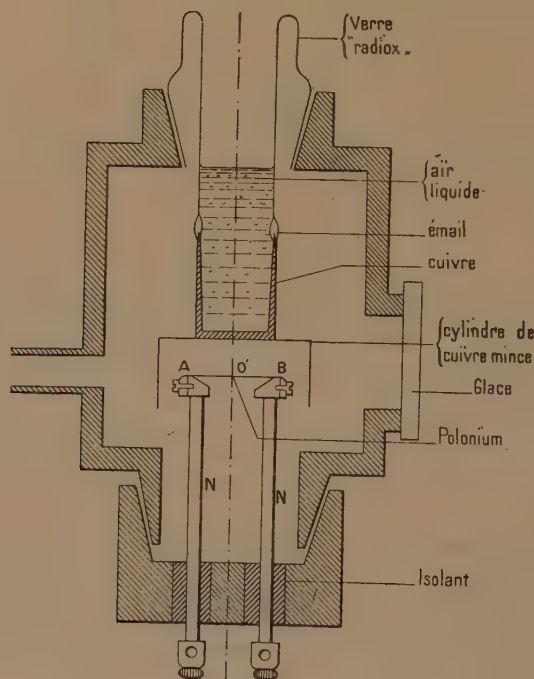


Fig. 5.

entre leurs mâchoires, le ruban plat de nickel, portant en son centre O' le polonium. On chauffe ce ruban par le passage d'un courant alternatif (42 périodes, 2 volts, 20 ampères) ; sa température était mesurée approximativement à l'aide d'un couple Pt-Pt rhodié et d'un millivoltmètre.

Le rodage supérieur, en verre radiox, est fermé par un cylindre de cuivre rouge dont le bord, fortement aminci, est soudé sur le manchon de verre à l'aide d'un bourrelet

d'émail. Ce cylindre, au cours de l'expérience, est rempli d'air liquide.

Sur le fond du manchon on soude, au moyen d'alliage de Wood, un deuxième cylindre de cuivre mince, qui encapsonne le ruban de nickel, et constitue la paroi froide destinée à condenser le polonium. La distance entre cette paroi et la source O était égale à 3,7 mm.

Au point de vue technique, notre travail a été grandement facilité par la soudure verre-cuivre que nous a conseillé M. Holweck. En terminant par un cylindre de cuivre, le rodage supérieur de l'appareil, on constitue un vase Dewar à fond métallique, qui présente de grands avantages. On dispose en effet d'une paroi à température uniforme bien définie (l'air liquide étant en contact avec le cuivre) et facile à mesurer avec exactitude. Nous l'avons mesurée à un degré près en y soudant un couple en cuivre-constantan.

On peut, en outre, sur cette paroi parfaitement plane, visser ou souder au moyen d'alliage de Wood des pièces de cuivre légères qui prendront rapidement la température de l'air liquide.

§ 5. Vide. — 1^o *Obtention.* — L'appareil était vidé au moyen d'une pompe à condensation à deux étages, reliée par une canalisation large (2,5 cm. de diamètre) et courte (30 cm. de longueur totale) comportant un piège à vapeur de mercure.

Les dimensions de la canalisation et l'utilisation d'un bon vide préparatoire (inférieur à 5 baryes) obtenu avec une pompe Gaëde à tambour permettait d'assurer à la pompe à condensation un très grand débit. Une grande vitesse d'évacuation était, en effet, indispensable pour obtenir et conserver un bon vide, car les expériences nécessitaient de fréquentes ouvertures de l'appareil, et malgré les précautions prises (rentrée d'air soigneusement desséché) les parois adsorbent inévitablement une certaine quantité de gaz, surtout de vapeur

d'eau, qui se dégage au cours du pompage suivant. Le chauffage du filament métallique fournit également une notable quantité de gaz au cours de l'expérience.

Les vapeurs de mercure, lorsqu'elles arrivent au contact d'une paroi de laiton, s'y fixent énergiquement et ne peuvent plus guère en être délogées. Pour prévenir cet inconvénient, l'intérieur de l'appareil avait été recouvert de trois couches de vernis à l'acétate de cellulose, chaque couche étant séchée 12 heures à l'étuve. Un robinet à large voie (1 cm.) permettait en outre d'isoler l'appareil après chaque expérience, afin d'éviter la pénétration des vapeurs de mercure issues de la pompe et de la jauge.

2^o *Mesure*. — La mesure précise de la pression ne présentait pour nous aucune utilité. Il nous suffisait de savoir qu'elle était suffisamment basse pour permettre de négliger pratiquement les gaz résiduels.

La pression était évaluée au moyen d'une jauge de MacLeod, permettant d'apprécier 0,1 barye, limite tout à fait suffisante pour notre travail.

Les pressions utilisées étaient vraisemblablement inférieures à cette valeur car lorsque, partant du vide préparatoire de 5 baryes, la pompe à condensation avait fonctionné pendant quelques minutes, la pression n'était plus mesurable à la jauge.

Nous avons d'ailleurs vérifié de deux manières que le vide obtenu était suffisant :

1^o L'obtention d'ombres nettes d'objets interposés sur le trajet des atomes de polonium vaporisés nous a prouvé que ces derniers voyageaient en ligne droite, au minimum sur une distance de 6 cm. ;

2^o Le chauffage du ruban de nickel jusqu'aux environs de son point de fusion le laisse parfaitement brillant, alors que déjà, sous une pression de 15 baryes il se ternit rapidement par oxydation.

3^o *Rentrée d'air*. — La rentrée de l'air destiné à rétablir

la pression atmosphérique s'effectuait à travers 5 tubes, les trois premiers renfermant du CaCl_2 , du P_2O_5 et du coton de verre tassé étaient destinés à un premier séchage de l'air qui passait ensuite à l'intérieur de 2 tubes en U étroits, longs chacun de 30 cm., renfermant des fragments très petits d'anhydride phosphorique et finalement, au travers d'un tampon de coton de verre assez serré destiné à arrêter les particules solides entraînées.

§ 6. Condensation de la vapeur de polonium. — 1^o *Température de condensation.* — Depuis les travaux de Knudsen, on sait qu'une vapeur métallique atomique qui vient frapper une paroi ne s'y condense que lorsque la température de cette paroi est suffisamment basse. Il existe, pratiquement, une sorte de *température critique*, au-dessus de laquelle la vapeur est presque entièrement renvoyée par la paroi, et, au-dessous de laquelle la condensation s'effectue totalement au premier choc. Cette température, pour une même vapeur, dépend de la nature de la paroi froide et de la vitesse d'afflux de la vapeur incidente. Cependant, si la paroi est constituée par la phase solide ou liquide de la vapeur, la condensation est totale, quelle que soit la température.

Nous avons montré que ce phénomène s'explique dans ses moindres détails en adoptant les idées sur la condensation de Langmuir et Frenkel : la surface pouvant être comparée à un réservoir qui est rempli par un robinet et se vide par un autre. Tant que le débit de la fuite (réévaporation) surpasse le remplissage (afflux de vapeurs), le réservoir reste sec. Dès que la fuite devient légèrement inférieure, le réservoir se remplit.

La température de condensation traduit donc un phénomène d'équilibre et dépend de la vitesse d'afflux de la vapeur et de la vitesse d'évaporation sur la paroi, c'est-à-dire du *temps moyen de séjour* des atomes adsorbés.

On aurait là un moyen de comparer les vitesses d'évapora-

tion du Po sur différentes parois en mesurant leur température de condensation pour un même afflux de vapeur.

Comme les vitesses d'évaporation doivent dépendre de l'affinité entre la vapeur et la paroi, la mesure de ces températures de condensation fournirait un ordre de grandeur des affinités de la vapeur pour différents corps.

Nous avons fait, dans ce sens, quelques expériences qualitatives et mesuré la fraction de Po condensée par différentes parois à 15°. La vitesse d'afflux certainement variable au cours d'une expérience, devait demeurer à peu près comparable d'une expérience à l'autre.

Voici les résultats obtenus :

Métal	Fraction condensée
Aluminium	7 à 12 o/o
Platine	6 à 13 o/o
Argent	4 à 8 o/o
Cuivre	6 à 13 o/o
Bismuth	12 o/o
Or	8 o/o
Tellure	22 o/o

D'après ces chiffres le polonium serait donc beaucoup plus voisin du tellure que des autres éléments, et en particulier du bismuth. Mais ces chiffres ne peuvent constituer qu'une indication, car, d'une part, la vitesse d'afflux n'était pas constante, et, d'autre part, les surfaces n'ayant pas été dégazées par chauffage dans le vide, Cockroft (9) a montré que dans ces conditions la température de condensation peut ne pas varier avec la nature de la paroi, la condensation s'effectuant plus ou moins complètement sur la couche de gaz adsorbée.

2° *Condensation totale.* — Pratiquement, nous avons cherché une température suffisamment basse pour être bien au-dessous de la température critique et pour obtenir une

condensation totale en toute circonstance du Po vaporisé.

Nous avons constaté que la température de l'air liquide (entre -192° et -185°) convenait parfaitement bien. Car, au moins 99 o/o des atomes de Polonium qui frappent une paroi de cuivre ⁽¹⁾ à cette température sont condensés au premier choc. Nous l'avons vérifié de deux manières :

1^o En mesurant d'une part la quantité de Po vaporisé, et d'autre part, celle condensée : on trouve deux nombres égaux dans la limite de précision des mesures, c'est-à-dire à 1 o/o près ;

2^o En plaçant en face de la paroi à -187° une deuxième paroi à la même température, et qui ne pouvait être atteinte que par des atomes issus de la première. Nous n'avons condensé sur cette deuxième paroi que la 10.000^e partie de l'activité condensée sur la première.

Le polonium ainsi condensé l'est irréversiblement, et lorsqu'on laisse réchauffer la paroi, il y demeure parfaitement fixé sans montrer aucune trace de réévaporation, même à 100° . Il est attaché aussi solidement que lorsqu'on le dépose électrochimiquement et il faut passer la surface au papier émeri pour la désactiver.

§ 7. Marche d'une expérience. — Le ruban de nickel portant le polonium est ajusté dans les pinces du rodage inférieur, de façon qu'il soit parallèle à la paroi froide et que la source soit placée, autant que possible, en face du centre du disque froid. On détermine la distance qui les sépare au moyen de petites cales de hauteur croissante. Cette distance égale à 3 ou 4 mm. se mesure par cette méthode à 0,1 mm. près.

On fait le vide dans l'appareil, on remplit le manchon de

(1) Nous l'avons également vérifié, mais avec moins de précision, pour l'or, l'argent, le nickel, l'aluminium, le verre et le mica. On condense, même sur le verre et le mica, au moins 92 ou 95 o/o du Polonium vaporisé.

cuivre d'air liquide, et lorsque la température de la paroi froide est fixée à la température de l'air liquide (ce qui demande deux minutes), on chauffe le ruban de nickel vers 400° pendant 10 minutes, afin de vaporiser la presque totalité du polonium.

On laisse réchauffer lentement la paroi froide dans le vide, afin d'éviter toute condensation de la vapeur d'eau, au moment de l'ouverture de l'appareil après rétablissement de la pression atmosphérique.

On dessoude le fond du cylindre qui porte le Po condensé et l'on détermine sur ce disque la distribution de l'activité.

§ 8. Détermination expérimentale de la répartition. — Il était tout d'abord nécessaire de situer avec précision le centre de symétrie du dépôt. Ce centre, en effet, peut ne pas coïncider avec le centre du disque, bien que l'écart possible, dû à un défaut de réglage ne dépasse pas un millimètre. Nous avons déterminé cette position en utilisant le dispositif suivant :

Le disque actif D est immobilisé sur une planchette P rectangulaire de cuivre (fig. 6), bordée par deux

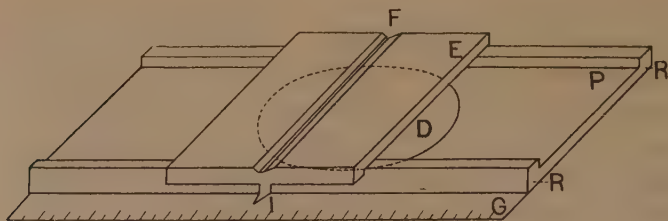


Fig. 6.

réglettes R bien dressées. On peut déplacer à 0,5 mm. au-dessus du disque un écran de cuivre E portant une fente F de 1 mm. de largeur, à bords parallèles taillés en biseau. L'écran étant guidé par les bords de la planchette, la fente glisse toujours parallèlement à elle-même, et ses déplace-

ments sont repérés au moyen d'une règle graduée G que parcourt un index fin I solidaire de l'écran. La mesure de l'activité que laisse filtrer la fente, pour chaque position de

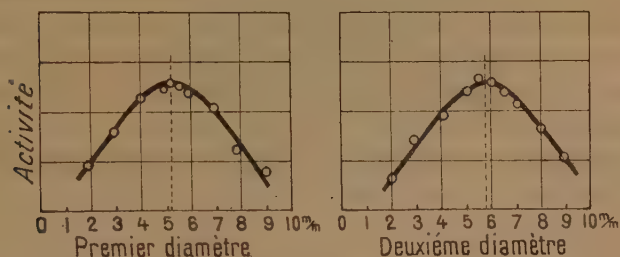


Fig. 7.

l'écran, permet de construire une courbe liant à sa position l'activité d'une bande de largeur constante découpée sur le disque.

L'expérience, d'accord avec la théorie montre que cette courbe présente un maximum lorsque le milieu de la fente est situé au-dessus du centre cherché.

Le maximum observé se trouve être dans les conditions de l'expérience très net (fig. 7), et sa position peut être facilement déterminée sur la courbe obtenue à moins de 0,1 mm. près.

En amenant la fente sur cette position, on trace sur le

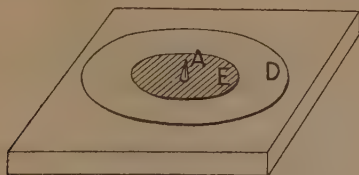


Fig. 8.

disque, avec une pointe sèche, une première droite contenant le centre. On en obtient une deuxième en répétant la même opération après avoir fait tourner de 90° dans son plan

le disque actif : l'intersection de ces deux droites fournit le point cherché.

En ce point on traverse le disque avec une aiguille fine A (fig. 8) et l'on mesure l'activité présentée par des zones annulaires décroissantes obtenues en masquant peu à peu la surface active à l'aide d'écrans minces E (épaisseur $5/100^{\circ}$ mm.) circulaires, de rayon connu, centrés sur l'aiguille.

On peut alors calculer et construire la courbe expérimentale liant l'activité d'un cercle à son rayon réduit.

§ 9. Résultats. — Nous avons fait quatre expériences, perfectionnant à chaque fois la méthode. Nous donnons ci-dessous les résultats de la dernière, la meilleure des quatre.

Le cliché 1 (planche I) représente la photographie du disque et le cliché 2 celle de la bande qui l'entourait et constituait la paroi latérale du cylindre froid.

On constate sur le disque, la symétrie du dépôt et sur la bande que le dépôt se termine par un bord très net, correspondant à l'intersection du plan de la source avec la bande. En calculant la variation de densité aux approches de ce bord, et en déterminant par photographie de sources de densités connues quelle était la densité minima visible sur un cliché, nous avons constaté que le bord visible sur le cliché différait de moins de $0,1$ mm. de la ligne réelle de fin de dépôt.

La présence d'un bord net prouve tout d'abord l'absence de réflexion sur le fond du cylindre et le vol rectiligne des atomes depuis la source.

La forme de ce bord, si c'est une droite, permet en outre d'affirmer le parallélisme ruban-disque ; dans le cas contraire, c'est une développée d'ellipse, c'est-à-dire une sinusoïde et sa mesure permet de déterminer l'angle des deux plans.

C'est le cas du cliché 2, et nous avons calculé la correction

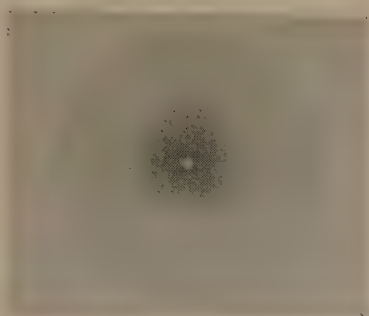


FIG. 1

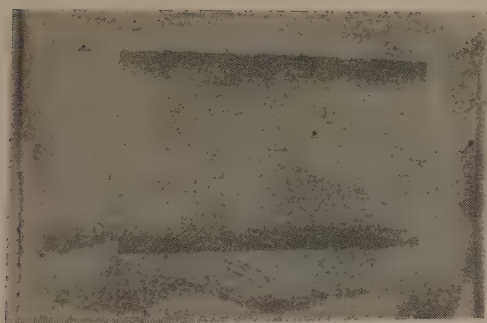


FIG. 2

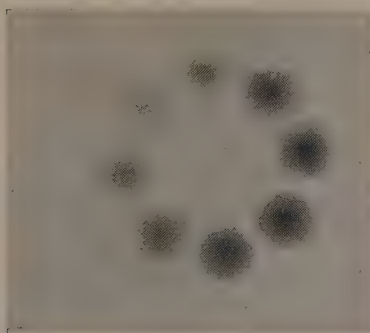


FIG. 3

qui s'introduirait dans la distribution. Elle était au maximum égale à 1 0/00 et par conséquent absolument négligeable.

Le tableau suivant donne les valeurs de nr observées et calculées :

$p = \frac{r}{d}$	n observé	n calculé	Différence
0.08	1.6	0.06	+ 1,5 0/0
0.18	4.9	3.62	+ 1,3 —
0.24	7.9	5.6	+ 2,3 —
0.34	10.0	8.12	+ 1,9 —
0.43	17.6	15.8	+ 1,8 —
0.68	33.5	31.3	+ 2,2 —
0.81	40.2	39.7	+ 0,5 —
1.03	53.0	52.8	+ 0,2 —
1.38	63.9	65.6	— 1,7 —
1.57	70.0	71.0	— 1,0 —
2.03	79.6	81.0	— 1,4 —
2.67	86.4	87.7	— 1,3 —
3.19	89.8	91.0	— 1,2 —
3.73	91.7	93.7	— 2,0 —
4.05	93.5	94.5	— 1,0 —

Ces valeurs sont résumées dans la courbe de la figure 9.

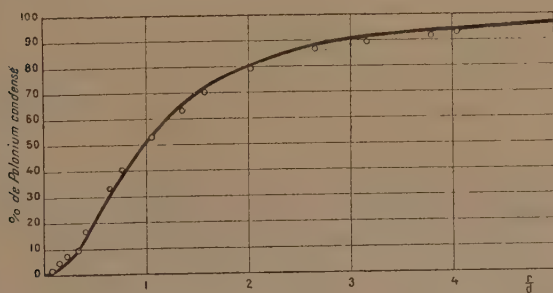


Fig. 9.

En trait plein nous avons tracé la courbe théorique. Les petits cercles représentent les points expérimentaux.

L'écart le plus sensible se manifeste comme on pouvait le

prévoir, pour les très petits écrans. Une légère erreur sur la position du centre du dépôt entraîne, à cause de la forte densité du Polonium dans cette région, des erreurs très grandes dans la mesure de l'activité. En outre, la confection par découpage d'écrans parfaitement circulaires de moins de 1 mm. de rayon, n'est pas très aisée. L'écart, même dans ces régions, n'atteint pas cependant 2 o/o de la quantité totale vaporisée. Nos expériences ultérieures qui ont utilisé constamment la loi du cosinus ne l'ont jamais trouvée en défaut, dans la limite de précision des mesures.

Conclusion. — *La vaporisation du polonium sur nickel suit, au moins à 2 o/o près, la loi du cosinus.*

TROISIÈME PARTIE

La vaporisation dans le temps.

A. — DÉTERMINATION D'UNE COURBE DE VAPORISATION

Il semble qu'on puisse aisément déterminer à une température T la quantité de polonium vaporisée en fonction du temps, en chauffant à cette température T plusieurs sources identiques, mais pendant un temps différent. Chaque source fournit alors un point de la courbe. C'est la méthode qu'avaient employée les auteurs précédents et que nous avons essayé de reprendre.

L'incohérence des résultats obtenus, malgré un grand nombre d'expériences (à peu près 60 pour une seule température), nous a rapidement démontré qu'il était indispensable de trouver une méthode permettant, *sur une seule source*, de déterminer la *courbe de vaporisation*, c'est-à-dire la quantité de polonium vaporisée en fonction du temps t .

§ 1. Principe de la méthode. — La durée d'une expérience est partagée en 8 intervalles de temps $t_1, t_2 \dots t_8$ dont la grandeur est fixée par des essais préliminaires.

En condensant le polonium vaporisé sur 8 parois froides identiques, successivement amenées en face de la source et respectivement fixées dans cette position pendant $t_1, t_2, \dots t_8$ secondes, on peut mesurer la quantité de polonium volatilisé durant chacun des 8 intervalles. Avec les 8 nombres ainsi obtenus on calcule 8 points de la courbe liant à t la quantité

de polonium évaporé et l'expérience montre que les 8 points ⁽¹⁾ ainsi déterminés permettent de tracer cette courbe avec une précision très satisfaisante. •

§ 2. Appareil. — Nous avons utilisé l'appareil précédemment décrit, en modifiant la forme et la position de la source et de la paroi froide (fig. 10).

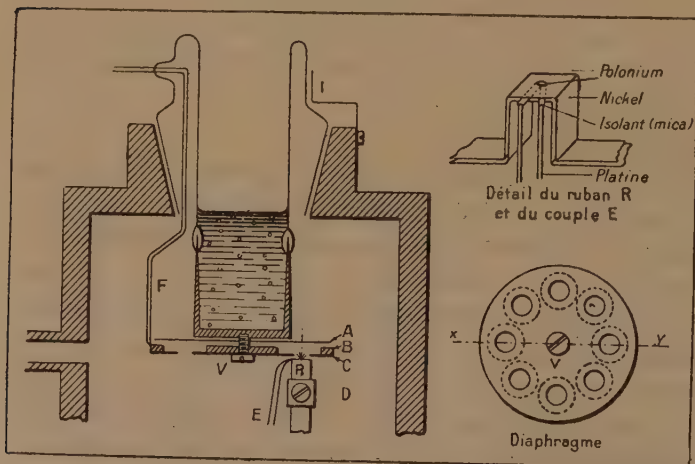


Fig. 10.

1^o *Position et forme de la source.* — Les pinces qui portent la source sont placées à 13 mm. de l'axe de l'appareil, ce qui excentre la source de 12 mm. (fig. 12, p. 50).

Le ruban qui la porte est doublé d'un ruban identique, et tous deux sont courbés ensemble dans une matrice, de façon à leur donner la forme indiquée sur la figure.

Cette disposition permet d'allonger le ruban de nickel jusqu'à 32 mm. (ce qui uniformise sa température centrale), de diminuer la surface chaude proche du disque froid, et d'entourer le diaphragme d'une bande comme dans les expériences.

⁽¹⁾ Dont on pourrait, d'ailleurs très facilement, augmenter le nombre en augmentant le nombre des parois froides.

ces précédentes lorsque l'on veut condenser tout le Polonium vaporisé ⁽¹⁾.

2° *La paroi froide.* — La paroi froide est constituée par un disque de cuivre A mince (diamètre 35 mm., épaisseur 0,05 mm.) masqué par un diaphragme percé de 8 ouvertures identiques. Ce diaphragme se compose (coupe suivant *xy*) :

a) d'un disque de laiton B bien dressé (épaisseur 1 mm., diamètre 35 mm.) percé de 8 trous (8 mm. de diamètre) dont les centres, situés sur un cercle de 12 mm. de diamètre, sont équidistants ;

b) d'un disque de cuivre mince C (épaisseur 0,05 mm.) soudé sur le disque de laiton au moyen d'alliage de Wood et qui porte 8 trous (4 mm. diamètre) exactement centrés sur les précédents.

Le disque de cuivre et le diaphragme sont appliqués, au moyen d'une vis qui traverse leur centre, sur le fond bien dressé du vase Dewar, en cuivre. La température de la paroi froide, ainsi constituée est mesurée à un degré près, par un couple en cuivre constantan F soudé sur le diaphragme. Si les surfaces sont bien dressées le contact obtenu est excellent, et on constate que, 2 minutes après avoir rempli d'air liquide le vase de cuivre, la paroi atteint une température stationnaire égale, à un degré près, à celle indiquée par un deuxième couple, plongé dans l'air liquide.

3° *Fonctionnement.* — La position excentrée de la source permet d'amener en face d'elle successivement, par rotation du vase Dewar dans son rodage, chacun des 8 trous du diaphragme. Celui-ci délimite sur la paroi froide 8 plages égales et ne laisse pénétrer jusqu'à elles que la fraction de polonium vaporisée dans un angle solide bien défini et rigoureusement identique pour les 8 plages.

Les dimensions des trous et la distance *d* de la source à la

(1) La fraction condensée sur cette bande était égale à 1 ou 2 0/0 de la quantité totale vaporisée.

paroi froide (2 mm.) ont été choisies de telle sorte que le polonium, non condensé par la plage sur laquelle on le dirige, est arrêté par la surface du diaphragme sans pouvoir atteindre les autres plages.

La fraction condensée par chaque plage, théoriquement égale à 80 o/o pour $d = 2$ mm. varie très rapidement avec la distance de la source. On la détermine, à chaque expérience en mesurant la quantité totale de polonium vaporisée et la quantité totale condensée par les 8 plages. Dans nos expériences cette fraction a varié entre 80 et 92 o/o.

4° *Réglage-Correction.* — Il n'est pas indispensable que la source soit exactement en face du trou, ni à une distance précisément égale à 2 mm., pourvu que chaque paroi vienne rigoureusement prendre la place de la précédente. La fraction de Po vaporisée prélevé par les parois, peut être variable d'une expérience à l'autre pourvu qu'elle demeure constante au cours d'une expérience.

C'est sur la rigoureuse interchangeabilité des parois que portera donc tout l'effort du réglage, et si elle ne peut être réalisée on calculera la correction introduite.

Il faut, pour réaliser l'interchangeabilité :

1° Que le centre du diaphragme passe par l'axe de rotation. En appuyant une pointe sèche fixe sur le fond du vase Dewar et en le faisant tourner dans son rodage on détermine avec soin le point d'intersection de ce fond et de son axe de rotation, axe qui ne coïncide pas exactement avec l'axe géométrique, mais en diffère peu. C'est en ce point, immobile dans l'espace pendant la rotation du rodage, qu'est percé le trou fileté dans lequel s'engage la vis de fixation V du centre du diaphragme.

2° Que la position du diaphragme, c'est-à-dire du vase de Dewar, soit repéré avec une précision suffisante, au cours de sa rotation. On la détermine facilement en collant sur le verre une bande de papier au millimètre, portant 8 traits équidistants ; cette échelle se déplace en face d'un index fixe immobi-

lisé sur l'appareil par un collier (fig. 11). La coïncidence entre chaque trait et l'index est assurée à 0,3 mm. près, ce qui assure la position du centre de chaque trou à 0,1 mm. près, précision amplement suffisante et qu'on peut augmenter sans difficulté en agrandissant le diamètre de l'échelle, c'est-à-dire l'écart entre ses 8 divisions.

3° Que le plan du diaphragme soit perpendiculaire à l'axe

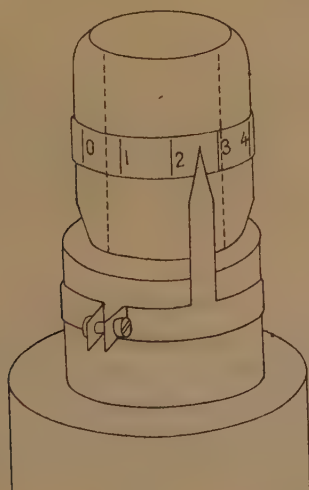


Fig. 11.

de rotation. Condition que nous n'avons pu réaliser avec précision, à cause de la difficulté du centrage lorsqu'on effectue la soudure verre-cuivre.

Il résultait de la faible inclinaison observée que :

a) Chacune des plages se trouve inclinée, et d'une quantité différente, sur le plan de la source. La correction calculée est négligeable, moins de $1/1000^\circ$ dans le cas le plus défavorable.

b) Si le centre d'une plage froide se trouve sur la normale à la source, les autres s'en écartent plus ou moins. Cette correction d'excentrement est également négligeable (moins de 1 p. 10.000).

c) La distance des plages successives à la source n'est pas constante. Cette correction est la plus importante et peut atteindre 10 o/o de la fraction condensée, car à ces petites distances le rendement varie très rapidement. On détermine facilement les distances respectives de chaque plage, et connaissant la position de l'une d'elles par rapport à la source on calcule très aisément, à l'aide de la loi du cosinus, cette correction.

§ 3. **Mesure de la température.** — Le choix d'un ruban mince chauffé électriquement permet de porter le polonium à toute température, avec une grande rapidité (on atteint la température de fusion du nickel en quelques secondes). Cette faible inertie thermique, très avantageuse pour notre travail, rend délicate la mesure instantanée de la température d'une faible surface.

Dans les régions de température utilisée (0 à 800°), nous avons le choix entre deux méthodes : la mesure de la résistance du ruban ou l'emploi d'un couple thermo-électrique. C'est ce dernier que nous avons choisi, en mesurant les forces électromotrices avec un millivoltmètre, procédé moins précis que celui du pont de Wheatstone, mais qui fournit des lectures instantanées.

1° **LE COUPLE THERMOÉLECTRIQUE.** — Nous avons choisi la soudure platine-platine iridié à 15 o/o d'iridium pour plusieurs raisons :

1° Elle est inaltérable à l'air, aux températures employées, ce qui assure des indications fidèles;

2° Elle donne une force électro-motrice supérieure à celle de la soudure platine-platine rhodié, ce qui permet une appréciation plus fine des températures;

3° Le platine possède un très faible coefficient de conductibilité calorifique (le 1/10 de celui du cuivre) ce qui permet de rendre négligeable la « fuite » de chaleur qui se produit

inévitablement lorsqu'on applique la soudure à l'endroit, dont on voudrait connaître la température.

Pour diminuer le plus possible cette fuite, il est avantageux de donner aux fils une très faible section. On est limité dans ce sens par la très grande fragilité des fils de platine et par leur résistance. Celle-ci doit, en effet, rester négligeable vis-à-vis de celle du millivoltmètre, afin que la variation de résistance du couple sous l'influence des changements de température, ne puisse affecter le fonctionnement de cet instrument.

Nous avons choisi, pour ces différentes raisons, des fils de 0,2 mm., et nous avons vérifié qu'entre 0 et 1000°, la variation de résistance n'atteint pas un millième de celle du millivoltmètre.

Le circuit du couple comprenait :

1° la soudure chaude ;

2° la soudure froide ;

3° le millivoltmètre.

a) *La soudure chaude.* — Obtenue par soudure au chalumeau, sous l'influence d'un léger choc des deux fils préalablement nettoyés, la soudure chaude était très fine. Par laminage et découpage on avait, en effet, donné à l'extrémité soudée des deux fils, la forme de deux rubans plats de 0,3 mm. de large et 5 μ d'épaisseur.

On obtient de la sorte une soudure dont la capacité calorifique est négligeable par rapport à celle du ruban, et qui, pourvu qu'on assure un bon contact, se met immédiatement en équilibre avec le ruban, c'est-à-dire suit sans retard ses variations de température.

Quant à la fuite thermique, elle est dans ces conditions, absolument négligeable (1).

(1) On s'en assure en touchant la surface chaude en contact avec le couple avec un deuxième couple identique au premier. La f. e. m. accusée par le premier ne change pas, ce qui prouve que la température de la surface n'a pas varié.

Pour assurer le contact d'une manière satisfaisante, le ruban de nickel est double (fig. 10) : il est constitué par deux bandes de nickel absolument identiques, de même épaisseur (longueur 32 mm. et largeur 4 mm.), dont les températures sont forcément égales en chaque endroit (symétrie des causes). Le ruban supérieur porte en son centre la source et le ruban inférieur une très légère saillie au même endroit.

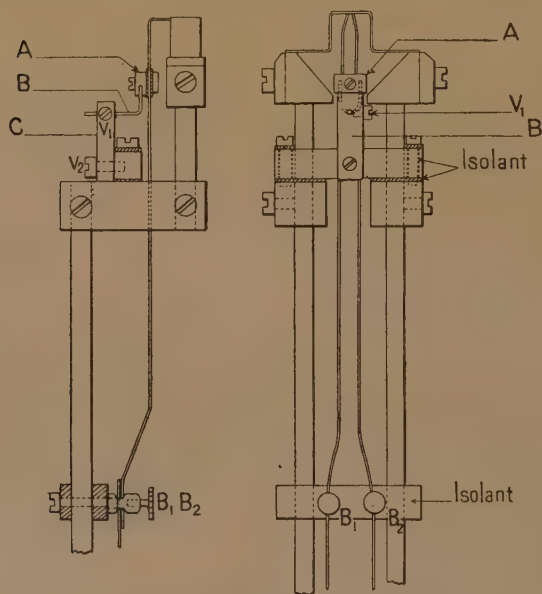


Fig. 12.

La soudure du couple est glissée entre les deux jusque sous la source, et se trouve pincée, à cause de la saillie, entre deux surfaces à la même température : celle du polonium.

Les deux rubans qui partent de la soudure sont isolés par deux très minces feuilles de mica, repliées et collées qui assurent, malgré leur fragilité, un très bon isolement même, comme on l'a vérifié, sous 110 volts.

A leur sortie des rubans, les deux fils sont serrés dans une

pièce d'aluminium A très légère (fig. 12), doublée intérieurement de mica et reliée aux supports du ruban par deux pièces mobiles B et C, bloquées par des vis v_1 et v_2 .

La pièce A immobilise ainsi, l'un par rapport à l'autre les deux fils, ce qui est indispensable à cause de la fragilité de la soudure et les deux pièces B, C, permettent une fois la soudure en place, de la fixer à l'endroit choisi.

Ce couple est très facilement démontable, car le circuit est coupé à l'intérieur de l'appareil et les deux bouts aplatis de chaque coupure sont reliés par serrage dans les bornes B_1 B_2 .

L'étanchéité est assurée au moyen de piceïne, dans laquelle sont noyés les deux fils à la sortie de l'appareil.

b) *La soudure froide.* — La jonction au millivoltmètre est réalisée, à l'extérieur de l'appareil, par deux fils de cuivre rouge isolés de 1 mm. de diamètre.

Pour obtenir un bon contact cuivre-platine, on fend dans sa longueur le fil de cuivre, on enroule le fil de platine autour de l'une des branches et on écrase le cuivre à coups de marteau.

Les deux fils de cuivre ainsi fourrés de platine, sont isolés par une légère couche de gomme laque, et la soudure froide est maintenue pendant les expériences dans un vase Dewar, contenant de la glace fondante. .

2° LE MILLIVOLTMÈTRE. — Nous avons utilisé un galvanomètre Chauvin et Arnoux à suspension unifilaire, d'une résistance intérieure de 200 ohms et gradué de telle sorte qu'on pouvait lire la position de l'aiguille à 0,02 millivolts près.

L'étalonnage du couple permettant de traduire directement en températures les indications du millivoltmètre, il était nécessaire de connaître :

1° La fidélité des indications de l'instrument ;

2° Son temps de réponse, c'est-à dire le temps nécessaire pour parvenir à son élancement maxima lorsqu'on le soumet brusquement à une f. e. m. donnée.

a) *Fidélité*. — Les indications d'un galvanomètre unifilaire ne sont pas fidèles à cause de l'hystérésis élastique du fil de suspension. Une fois l'appareil parvenu à sa position d'équilibre, le fil possède une élasticité résiduelle et l'aiguille continue à se déplacer lentement avec une vitesse qui dépend de l'angle de torsion. De même, en court-circuitant l'appareil, l'aiguille s'arrête à une certaine distance du zéro et n'y revient que très lentement.

L'étude expérimentale du phénomène nous a conduits aux résultats suivants :

1° Le déplacement de l'aiguille, rapide au début (dans les cinq premières minutes, à peu près 0,01 millivolt par minute, pour une f. e. m. de 4 millivolts) s'atténue rapidement et reste, même au bout d'une heure, inférieur à 0,1 millivolt;

2° On peut connaître, à chaque instant, avec précision, ce déplacement en court-circuitant le millivoltmètre et notant la distance de l'aiguille au zéro au bout de 30 secondes⁽¹⁾. Ce déplacement du zéro est égal au déplacement cherché.

Cette correction faite, la fidélité des indications de l'instrument est assurée à 0,02 millivolt près.

b) *Temps de réponse*. — Nous avons mesuré le temps de réponse et constaté que, quelle que soit la f. e. m. appliquée (de 1 à 8 millivolts), il faut 6 secondes à l'aiguille pour atteindre son élongation maxima. On pourra donc mesurer une température avec sécurité, pourvu que, partant de 0° elle soit atteinte dans un temps supérieur à 6 secondes.

Mais si l'on veut que l'aiguille parvienne à chaque instant à la position d'équilibre correspondante à la f. e. m. instantanée, on ne peut dépasser une vitesse de chauffe correspondant à 1 millivolt en 10 secondes.

3° *ÉTALONNAGE DU COUPLE THERMOÉLECTRIQUE*. — Pour relier les indications du millivoltmètre aux températures de la soudure nous avons déterminé 11 points fixes.

(1) Temps nécessaire pour éteindre les oscillations de l'aiguille autour de sa position d'équilibre.

Les points d'ébullition de : l'eau, l'aniline, le mercure, le soufre, en tenant compte naturellement de la pression extérieure du moment.

Les points de fusion de : la glace, l'étain, le bismuth, le cadmium, le plomb, le mercure, le zinc, l'antimoine.

Voici les résultats obtenus, la soudure froide étant plongée dans la glace fondante :

Eléments	Phénomène utilisé	Température	F. E. M. en millivolts
Glace . .	Fusion	0°	0°
Eau . . .	Ebullition . . .	100°	0,98 ± 0,01
Aniline. .	Ebullition. . .	184°	1,98 ± 0,02
Etain . .	Fusion	232°	2,59 ± 0,03
Bismuth .	Fusion	271°	3,07 ± 0,02
Cadmium .	Fusion	320° ₉	3,69 ± 0,02
Plomb . .	Fusion	327° ₄	3,80 ± 0,01
Mercure .	Ebullition. . .	353°	4,25 ± 0,07
Zinc. . .	Fusion	419° ₄	5,07 ± 0,02
Soufre . .	Ebullition. . .	444° ₇	5,35 ± 0,02
Antimoine.	Fusion	630° ₇	7,91 ± 0,02

Nous donnons ci-après la courbe d'étalonnage obtenue (fig. 13).

Précision. — Après examen des diverses causes d'erreurs on est amené à la conclusion que la lecture du millivoltmètre fournit à chaque instant la température de la soudure à 2° près.

4° TEMPÉRATURE DU RUBAN. — D'après Ribaud et Nikitine [16] qui ont étudié la distribution des températures le long de rubans chauffés dans le vide et refroidis par leurs supports, on peut suivant leurs dimensions, les classer en *rubans longs* comportant une zone centrale à température uniforme et *rubans courts* qui n'en possèdent pas. Dans ce dernier cas la théorie et l'expérience montrent que la fonction liant la température absolue T d'un point à sa distance l au support est de la forme :

$$(1) \quad T = A - B \operatorname{sh} Cl \quad (A, B, C \text{ sont des constantes}).$$

Les dimensions du ruban utilisé (épaisseur 0,01 cm., longueur 3 cm.) le placent dans la catégorie des rubans courts. Il était donc nécessaire de connaître la distribution effective des températures dans la zone centrale portant le polonium

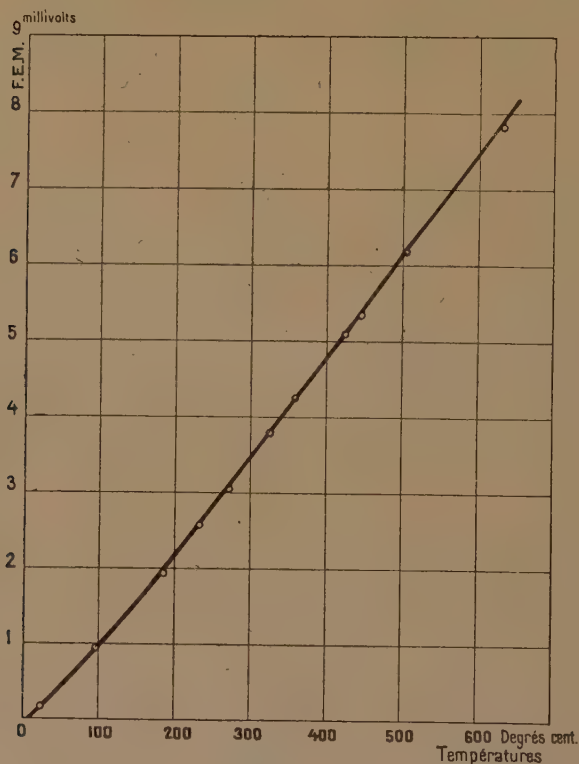


Fig. 13.

pour savoir si, entre le centre et les bords de la source, la différence de température pouvait être considérée comme négligeable.

Nous avons mesuré pour différentes températures centrales du ruban (de 100° en 100°) cette distribution en déplaçant le couple le long du ruban et notant pour chaque position sa

température. On trouve comme on pouvait le prévoir des courbes en chaînettes bien représentées par la formule (1).

Nous avons pour différentes températures, relevé l'écart entre les températures du centre et des bords d'une bande de 2 mm. de large, prise au milieu du ruban.

Cette différence croît avec la température mais à 600° n'atteint pas 5°. Comme le diamètre de la source était égal à 0,4 mm., on voit qu'on peut compter que la différence de température entre le centre et les bords de la surface ne dépassera guère 1° et qu'on peut pratiquement la négliger.

5° VÉRIFICATION DE L'ÉGALITÉ DES TEMPÉRATURES DE LA SOURCE ET DU COUPLE. — Enfin, nous avons vérifié l'égalité entre la température indiquée par le millivoltmètre et celle de la source, en plaçant au centre du ruban des cristaux microscopiques de sels très purs (1), dont on observait à la loupe la fusion. Nous avons ainsi vérifié 6 températures. Le tableau ci-dessous montre que l'accord est satisfaisant.

Corps	Température de fusion	Température indiquée par le millivoltmètre
Sulfate de sodium . .	320°	31°
Antypirine.	114°	115°
Nitrate d'argent . . .	224°	220°
Chlorure mercurique .	290°	289° à 300° (1)
Bromate de K.	434°	430°
Iodate de K.	560°	553°

(1) La fusion est difficile à observer à cause de la très grande vitesse de sublimation

Pour conclure, nous estimons que la différence entre les températures du centre et des bords de la source ne pouvait dépasser 1°, et que la température moyenne de la source était déterminée au moins à 5° près.

(1) Très aimablement fournis par M. Tirard, directeur technique des établissements Roques.

§ 4. Description d'une expérience. — Aussitôt l'activation terminée, la source est mesurée, et les deux rubans pliés ensemble dans une matrice sont serrés dans les pinces d'amenée de courant.

La soudure du couple est mise en place, c'est-à-dire pincée entre les deux rubans, juste sous la source. On assure la fixité de cette position en immobilisant par les vis de blocage, le support du couple. Le rodage inférieur est alors ajusté sur l'appareil, le couple relié au millivoltmètre, et la soudure froide plongée dans la glace fondante.

Le disque de cuivre mince ⁽¹⁾ destiné à condenser le polonium est masqué par le diaphragme, et l'ensemble est fixé par la vis centrale, sur le fond du rodage supérieur. On repère alors, d'un trait de pointe, sèche une des 8 parois et le rodage est mis en place, en amenant la paroi repérée juste en face de la source.

L'index rendu mobile par desserrage de son collier est amené en face du n° 1 de la bande graduée et fixé dans cette position.

On fait le vide dans l'appareil et lorsque la pression est suffisamment basse, c'est-à-dire que la jauge MacLeod est collée, on introduit de l'air liquide dans le manchon supérieur.

Lorsque la température de la paroi froide s'est stabilisée aux environs de 185°, on porte le ruban à la température choisie ⁽²⁾ et on amène, au bout d'intervalles de temps fixés par les expériences précédentes, chacune des 8 plages successivement en face de la source.

L'expérience terminée, on siphonne l'air liquide, on laisse la paroi se réchauffer lentement dans le vide et lorsqu'elle atteint la température extérieure on rétablit la pression atmosphérique.

(¹) Nettoyé par décapage dans l'acide azotique, lavage à l'eau distillée et séchage au papier Joseph.

(²) Trois rhéostats de 1000, 100 et 5 ohms permettent une variation rapide ou une stabilisation précise de l'intensité du courant de chauffe.

On détache le disque de cuivre portant le polonium, et on mesure chacune des 8 plages actives. On détermine, d'autre part, l'activité de la source chauffée et celle du diaphragme.

La connaissance de ces deux derniers nombres permet :

1^o De vérifier si la condensation est totale ;

2^o De déterminer expérimentalement la fraction du Po vaporisé recueillie, fraction dont le calcul exigerait à chaque expérience une mesure précise de la distance de la source à la paroi froide.

Les activités mesurées des 8 plages fournissent toutes corrections faites, 8 points de la courbe de vaporisation à la température choisie.

§ 5. Exemple numérique d'une expérience. — Expérience du 10 novembre 1927 :

1^o DISTANCE SOURCE PAROI FROIDE

$$d = 0,5 \text{ mm.}$$

2^o SOURCE SUR NICKEL N^o 80

Préparée depuis 30 minutes.

Durée d'activation : 2 h. 30.

Activité : 3,13 UES.

Aspect de la surface : pas d'altérations.

3^o MARCHE DE L'EXPÉRIENCE

Temps	Millivolts	N ^o de la paroi	Ampérage	Pression	Correction de déplacement du zéro du millivoltmètre
17 h 40' 0"	0.	1	0	< 0,1 μ .	0,01
45"	3,01	2	12,3 amp.	0,1	
3'	3,01	3	11,3	0,1	0,00
10'	3,02	4	10,4	0,1	0,02
25	3,03	5	10,3	0,1	0,03
46'	3,05	6	10,2	0,1	0,05
1 h. 10'	3,06	7	10,3	0,1	0,06
1 h. 35'	3,08	8	10,2	0,1	0,08
2 h. 00'	3,09	9	10,2	0,1	0,09

4° MESURES D'ACTIVITÉ

I) <i>Source n° 80.</i>	Avant l'expérience : 3,13 U E S. Après l'expérience : 0,34 »
II) <i>Diaphragme.</i>	Avant l'expérience : 0,097 » Après l'expérience : 0,397 »
III) <i>Disque cuivre.</i>	Avant l'expérience : 0,000 » Après l'expérience : 2,47 »

Total vaporisé : 2,78.

Total condensé : 2,77.

Différence : 0,01 soit 0,4 o/o.

Fraction recueillie par la paroi froide : 2,47 soit 89 o/o.

IV) *Activité des 8 plages et corrections :*

N° de la paroi	Activité brute en unités arbitraires	Activité corrigée	Total	Pourcentage vaporisé	Temps
1	44,0	24,7	247	58	45''
2	59,6	61,7	309	74	3'
3	22,5	24,0	333	79,5	10'
4	14,5	15,3	348	83,2	25'
5	9,0	9,9	338	85,5	40'
6	8,3	8,5	366	87,5	1 h 10
7	7,0	7,2	374	89,2	1 h 35
8	2,2	2,2	375	90	2 h 0

5° COURBE CORRIGÉE

Pendant les 45 secondes nécessaires pour atteindre la température choisie (275°) il s'est vaporisé 58 o/o de la masse chauffée. Il ne restait donc, la température atteinte, que 42 o/o de la masse initiale. C'est à cette masse que nous rapporterons les quantités vaporisées, prenant pour temps 0, l'instant où la température est atteinte, c'est-à-dire 45 secondes après le début de l'expérience.

Temps	2'25	9'25	24'25	39'25	1 h. 10	1 h. 35	2 h.
Pourcentage vaporisé .	35,2	48,6	57,5	63	67,6	72,0	74

6° PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

L'expérience fournit la quantité s vaporisée en fonction du temps. On construit la courbe $s = f(t)$ en faisant $f(\infty) = 100$ c'est-à-dire en rapportant toujours les résultats à une masse initiale de polonium arbitrairement prise égale à 100.

§ 6. Approximation dans les résultats. — I. MESURE DU TEMPS. — Le temps était mesuré avec un chronomètre donnant le 1/5 de seconde.

L'erreur principale provenait du temps nécessaire pour substituer une paroi à l'autre : ce temps est compris entre 1 et 2 secondes. *Donc l'erreur absolue sur la mesure du temps est égale à 2 secondes au maximum.*

II. MESURE DE LA QUANTITÉ DE POLONIUM VAPORISÉ. — On calcule la quantité s_1 de polonium vaporisée pendant un intervalle de temps t_1 en mesurant la quantité c_1 condensée durant ce temps par la plage froide située en face de la source. Connaissant la distance d de la source à la plage, on détermine au moyen de la loi du cosinus le rapport :

$$\frac{s_1}{c_1} = r_1.$$

L'erreur relative commise sur q est donc égale à :

$$\frac{ds_1}{s_1} = \frac{dr_1}{r_1} + \frac{dc_1}{c_1}.$$

1° *Mesure de c_1 .* — Cette quantité c_1 est affectée de 2 erreurs :

1° Une erreur systématique, par défaut, venant d'une condensation non totale du Po inférieure à 1 0/0 ;

2° Une erreur provenant de la mesure de l'activité, inférieure à 2 0/0.

Au total, la quantité c de Po condensé durant l'intervalle de temps t est donc connue à 3 0/0 près au moins.

2° *Mesure de r_1* . — La fraction r est calculée en fonction de la distance d de la source à l'une des plages. Cette distance est connue à 0,1 mm., ce qui entraîne une erreur sur r_1 variable avec la plage (plus elle est loin, plus l'erreur est grande), mais qui ne dépasse pas 3 o/o ; l'erreur est de même signe pour les 8 points.

L'erreur relative sur s_1 est donc égale à :

$$\frac{ds_1}{s_1} = \frac{3}{100} + \frac{3}{100} = \frac{6}{100}.$$

Donc chacun des 8 points de la courbe est connu avec une erreur relative inférieure à 6 o/o, mais cette erreur se compose de deux parties :

a) l'une inférieure à 2 o/o provenant de la mesure de l'activité, et dont la grandeur et le sens sont variables d'une plage à l'autre ;

b) l'autre inférieure à 4 o/o provenant d'une condensation non totale, et de l'appréciation de la distance d , erreur dont le sens et la grandeur sont les mêmes pour les 8 plages.

Or le dernier point de la courbe peut être obtenue de deux façons :

a) En additionnant les 8 nombres $c_1, c_2 \dots c_8$. On le détermine de cette manière avec une erreur inférieure à 6 o/o.

b) En mesurant directement l'activité totale perdue par la source au cours de l'expérience et le nombre obtenu n'est plus affecté que de l'erreur commise sur la mesure de l'activité, c'est-à dire qu'il est connu au moins à 2 o/o près.

Cette mesure permet de connaître le sens et la grandeur de l'erreur b et on corrige de cette quantité les sept autres points.

Finalement, ceux-ci sont donc connus à 2 o/o près.

Au point de vue du tracé de la courbe, ce qui importe, c'est l'erreur absolue et on voit immédiatement que négligeable pour les faibles quantités vaporisées et elle est maximum pour le dernier point. Or, celui-ci peut être déterminé à 2 o/o près. *L'erreur absolue commise sur la mesure du*

Polonium vaporisé est donc inférieure à 2 o/o de la masse totale chauffée.

B. — ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE

Nous avons divisé l'étude de la vaporisation du polonium en trois parties :

I. — Recherche de la constance dans les résultats expérimentaux.

II. — Les courbes de vaporisation à température constante.

III. — Les courbes de vaporisation à températures croissantes.

I. — Recherche de la constance dans les résultats expérimentaux.

Le phénomène de la vaporisation étant influencé vraisemblablement par de très nombreux facteurs, nous avons cherché tout d'abord à les immobiliser tous, c'est-à-dire à obtenir des *résultats constants*.

Choisissant arbitrairement une température (196°) nous y avons déterminé un certain nombre de courbes de vaporisation en éliminant peu à peu les causes d'erreur jusqu'à obtention de résultats comparables. La figure 14 sur laquelle nous avons groupé *toutes* les courbes obtenues à cette température montre la complexité du phénomène.

§ 1. Critique des expériences et classement. — La critique des expériences (rangées par ordre chronologique) va nous permettre en éliminant celles reconnues défectueuses de réduire considérablement ces divergences.

a) *Expériences 3 à 9.* — Les premières expériences étaient très sujettes à caution pour deux raisons :

1° *La mesure de la température.* — Les fils du couple n'étaient pas isolés durant la traversée du ruban de nickel.

La température n'était donc pas très comparable d'une expérience à l'autre, bien que les différences aient été sans doute peu considérables.

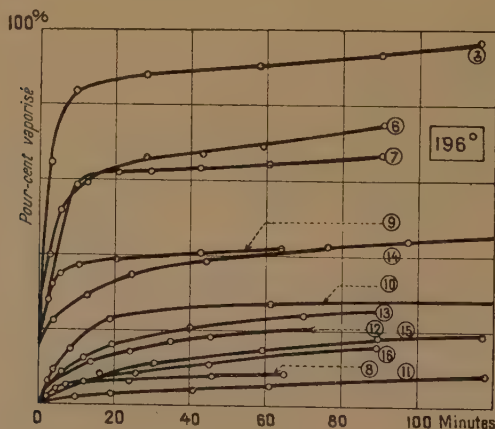


Fig. 14.

2° *La propreté de la surface de nickel.* — Le ruban de nickel était, avant l'activation, chauffé dans le vide, mais trois raisons s'opposaient à ce que le nettoyage fût parfait.

a) Le vide était souvent médiocre (10 ou 15 baryes) par suite de fuites localisées plus tard, et comme à cette époque nous éprouvions quelques difficultés à nous procurer de l'air liquide, nous n'avons pas toujours pu éliminer la vapeur de mercure.

b) La paroi placée en face du ruban n'était pas refroidie à -187° .

c) Enfin, l'air destiné à rétablir, sur le ruban nettoyé, la pression atmosphérique n'était pas parfaitement sec, ce qui pouvait permettre une oxydation du nickel avant l'activation.

Ces critiques sont d'ailleurs confirmées par l'examen du

ruban qui, bien que déjà très propre, ne présentait pas l'aspect impeccable obtenu dans les expériences ultérieures.

b) *Expériences 12 à 16.* — Après avoir écarté les expériences 12 et 14 ⁽¹⁾ parce que douteuses il reste les expériences 10, 11, 13, 15, 16 qui paraissent à l'abri de la critique.

On peut cependant les départager encore en examinant la surface des sources obliquement, au microscope et en lumière diffusée. L'endroit qui porte le polonium présente toujours,

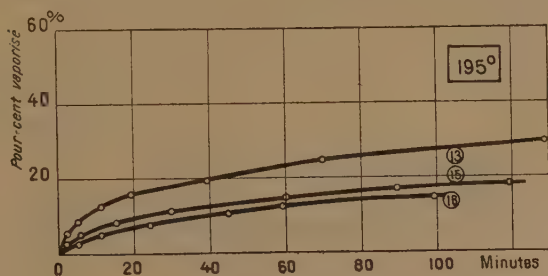


Fig. 15.

malgré toutes les précautions prises, une légère ombre à peine visible à l'œil nu ; mais alors que les sources 13, 15 et 16 ne présentent qu'une ternissure difficile à apercevoir, la source 11 présente une tache faible, mais très nette, et la source 10 un véritable rond noir.

Il ressort donc de l'ensemble de cet examen qu'on peut classer les expériences en trois groupes :

- I. — Expériences sûres : 13, 15, 16.
- II. — Expériences douteuses : 10, 11, 12 et 14.
- III. — Expériences à rejeter : 3 à 9,

c) *Comparaison des expériences 13, 15 et 16 (fig. 15).* — Si l'on compare les courbes 13, 15 et 16, on constate que,

⁽¹⁾ Avant et pendant l'expérience 12, il y a eu une rentrée brutale d'air et de vapeur de mercure. Quant à l'expérience 14, la source utilisée avait été préparée sur du nickel certainement oxydé.

malgré l'élimination des principales causes perturbatrices et le très grand soin apporté à leur détermination, les variations restent nettes d'une expérience à l'autre, et deux de ces trois courbes sont seules superposables.

Nous avons cherché si on ne pourrait mettre en évidence d'autres causes de divergence et comparé ces trois sources au point de vue :

α) *De l'âge*, c'est-à-dire du temps écoulé entre la fin de l'activation et le commencement de la vaporisation.

β) *De la durée de l'activation*.

γ) *De la densité du polonium sur la surface* ⁽¹⁾. — Nous l'avons exprimée par la fraction de la surface du nickel couverte, c'est-à-dire admis pour une couche monoatomique continue une densité égale à un.

δ) *Du temps employé pour parvenir à 196°*.

Le tableau suivant, montre que, ces différents nombres sont tout à fait comparables pour les trois expériences envisagées :

N°	Age de la source	Durée d'activation	Densité	Temps de montée à 195°
13	1 h. 30	2 h. 15	0,61	22 sec.
15	1 h. 20	1 h. 37	0,60	20 sec.
16	1 h. 40	1 h. 40	0,58	22 sec.

§ 2. Conclusion. — Il résulte de cette comparaison qu'il semble difficile d'attribuer les divergences constatées à des circonstances expérimentales défectueuses, et nous avons pensé que leur explication devait être plutôt cherchée d'un autre

⁽¹⁾ Le calcul de cette densité exigeait la connaissance du diamètre atomique du polonium. Nous avons évalué sa grandeur en construisant la courbe des diamètres atomiques des éléments en fonction de leur numéro atomique. On constate d'après la place du Po dans la classification périodique que ce diamètre doit être un peu supérieur à 3 angströms et voisin de ce nombre.

côté : l'irrégulière distribution des atomes du polonium sur le réseau de nickel, c'est-à-dire le défaut d'homogénéité des dépôts électrochimiques.

Adoptant cette manière de voir, que semblent bien justifier les expériences ultérieures, nous en avons conclu que les variations observées étaient inévitables, c'est-à-dire qu'une meilleure constance dans les résultats ne pouvait être obtenue avec des sources préparées par dépôt électrochimique. Les courbes obtenues étant d'ailleurs très suffisamment cohérentes pour qu'on puisse les interpréter nous avons conservé cette méthode de préparation et abordé l'étude de la vaporisation à température constante.

II. — Les courbes de vaporisation. à température constante.

Nous avons déterminé les courbes de vaporisation à cinq températures différentes : 15° , 108° , 196° , 278° et 350° centigrades et retrouvé au point de vue de leur forme, les résultats obtenus par Wood ⁽¹⁾ avec le thorium B déposé sur platine.

§ 1. — Résultats expérimentaux. Discussion. — *Expériences à 15° .* — Bien que la vitesse de vaporisation soit excessivement petite, nous avons cependant pu mesurer la quantité globale vaporisée en 24 heures : nous l'avons trouvée égale à 0,016 o/o ($\pm 0,05$) de la masse chauffée.

Expériences à 108° . — L'expérience montre que la vitesse de vaporisation est déjà parfaitement accessible aux mesures

(1) Wood. *Proceedings of Royal Society*, vol. XCI, 1915. Dans ce travail, fort intéressant, l'auteur a systématiquement étudié la vaporisation du thorium B, en recherchant les facteurs qui peuvent l'influencer. Au point de vue de la vaporisation des radioéléments, c'est le travail le plus important, car il représente un gros effort pour jeter quelque clarté sur la question.

et nous avons, à cette température, effectué deux expériences qui nous ont semblé tout à fait comparables. Les courbes I et II (fig. 16) résument les résultats obtenus.

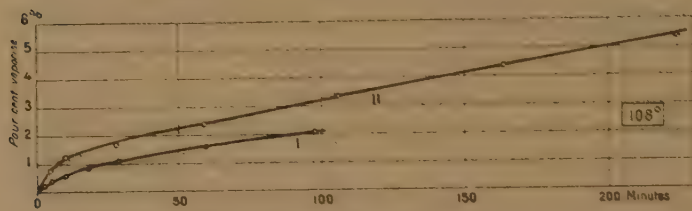


Fig. 16.

Expériences à 278°. — A cette température il apparaît une nouvelle cause de variation des courbes obtenues, comme le montre la figure 17.

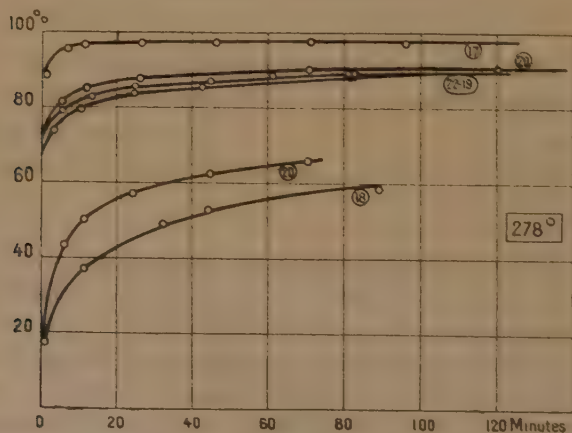


Fig. 17.

En effet, comme il n'est expérimentalement pas possible de faire sauter le polonium de la température ordinaire à la température choisie il passe, au début de chaque expérience, par toutes les températures intermédiaires et une expérience à température constante est donc nécessairement précédée

d'une phase à température variable pendant laquelle une partie du polonium se vaporise.

Grâce à la faible inertie thermique du ruban, cette phase est très courte (20 à 50 secondes) et dans les expériences précédentes la quantité vaporisée initialement était tout à fait négligeable (3 ou 4 o/o). Mais il n'en est plus du tout de même à 278° , car une grande partie du Po disparaît durant le temps nécessaire pour atteindre la température choisie, et,

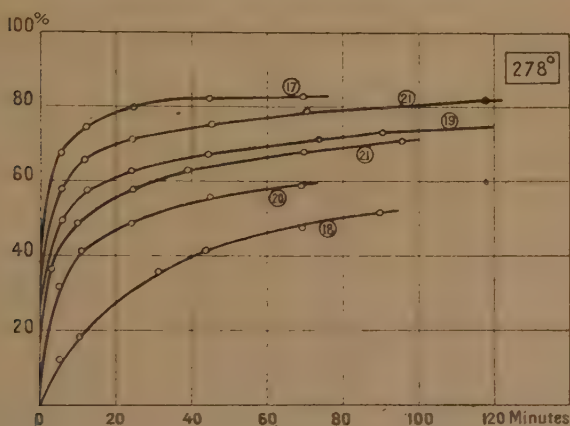


Fig. 18.

comme il n'est malheureusement pas facile à cause de l'inertie thermique des amenées de courant, d'obtenir que la durée de cette phase initiale soit constante, il en résulte que la fraction ainsi vaporisée est variable d'une expérience à l'autre.

N° de l'expérience	Durée de la phase variable	Fraction vaporisée pendant cette phase
71	50 secondes	88 o/o
22	45	58
19	40	58
21	35	53,5
20	32	23
18	22	71

En tenant compte de la fraction vaporisée au début de chaque expérience, on obtient les courbes de la figure 18 qui représentent la vaporisation du polonium qui a pu parvenir à la température choisie. On remarque immédiatement en se reportant au tableau que, bien qu'elles aient même allure, ces courbes dépendent dans une large mesure de la quantité initiale vaporisée et que plus celle-ci était grande, plus la vaporisation de la fraction restante est rapide.

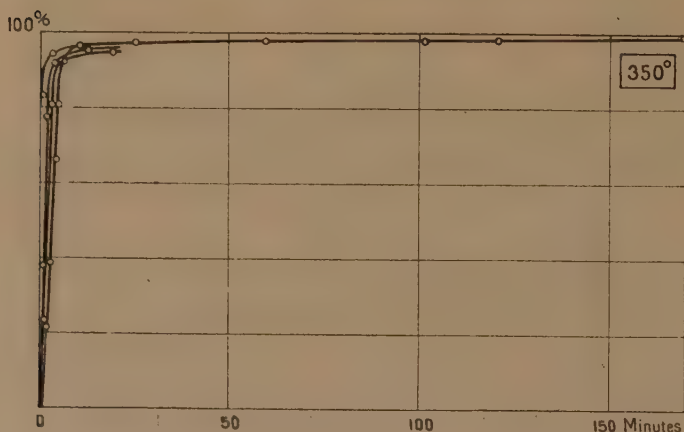


Fig. 19.

Il résulte donc de cet examen que, comme pour celles vaporisées à 190°, les sources paraissent présenter une plus ou moins grande « facilité de volatilisation », c'est-à-dire que l'hypothèse d'une irrégulière distribution du polonium sur le réseau du nickel paraît très vraisemblable.

Expériences à 350° (fig. 19). — Bien que la rapidité avec laquelle on traverse les températures intermédiaires soit grande (30 secondes), il ne reste sur la lame de nickel lorsqu'on atteint 350° que 10 ou 20 o/o de la masse chauffée et ce reliquat ne s'évapore plus qu'avec une très grande lenteur.

Températures supérieures. — La température s'élevant encore, l'étude de la vaporisation à température constante

devient impossible car tout le polonium se vaporise durant le temps nécessaire pour atteindre la température choisie.

§ 2. — Présentation des résultats. — *Significations littérales :*

t = temps, le début d'une expérience est choisi comme origine des temps ;

m_0 = masse de polonium au temps 0 ;

m = masse demeurée sur le support au temps t ;

$s = m_0 - m$: masse vaporisée au temps t ;

T = température absolue.

La grandeur que l'on veut en définitive atteindre par l'étude de la vaporisation, c'est le travail d'extraction u_0 d'un atome adsorbé, travail dont la valeur fixe la fraction α des atomes de la surface qui sont animés d'une énergie cinétique suivant la normale suffisante pour leur permettre de s'évaporer :

$$\alpha = a\sqrt{T}e^{-\frac{u_0}{kT}} \quad (k = \text{constante de Boltzman})$$

C'est donc cette fraction α qu'il est intéressant de mettre en évidence.

Pour les solides homogènes la vitesse de vaporisation $\frac{dm}{dt}$ telle que nous l'avons définie (masse évaporée par seconde et par centimètre carré) est bien proportionnelle à α . Mais dans le cas des couches adsorbées, la décroissance progressive, au cours de la chauffe, de la masse vaporisable par unité de surface vient compliquer le phénomène et la pente de la courbe que fournit l'expérience.

$$s = f(t)$$

n'est plus proportionnelle à α .

Pour l'interprétation des résultats, il était donc intéressant de calculer à chaque instant la fraction évaporée dans une seconde :

$$\alpha = \frac{dm}{dt} \frac{1}{m} = \varphi(t)$$

et de construire la courbe représentant sa variation en fonction de t .

§ 3. — Calcul de α

Partant des données de l'expérience, c'est-à-dire :

$$m = m_0 - f(t)$$

α peut être obtenu de deux façons :

1° En construisant la courbe :

$$\log m = f(t)$$

établissant sa formule empirique et la dérivant pour obtenir :

$$\alpha = \frac{d \log m}{dt}.$$

2° En construisant la courbe :

$$s = f(t)$$

établissant sa formule empirique et la dérivant, ce qui fournit :

$$v = \frac{ds}{dt} = \alpha \cdot m$$

d'où l'on tire α que nous avons exprimé en pour cent, par seconde, de la masse non vaporisée.

La précision obtenue sur une dérivation dépend essentiellement de la forme de la courbe et, l'expérience montre que la seconde méthode de calcul fournit de meilleurs résultats.

Formule empirique. — Les courbes expérimentales se représentent bien par la formule empirique :

$$t = e^{a(s+b)} + c$$

a, b, c sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque courbe.

On calcule facilement :

$$\alpha = \frac{e^{-a(s+b)}}{a(m_0 - s)}.$$

§ 4. — **Interprétation des courbes** (fig. 20, 21, 22). — L'examen des courbes $\alpha = f(t)$ révèle immédiatement un fait très important : α n'est pas constant à température constante. c'est-à-dire que *la loi de vaporisation n'est pas exponentielle.*

La fraction vaporisée α décroît au cours de l'expérience, avec une rapidité qui d'abord très grande, s'amortit peu à

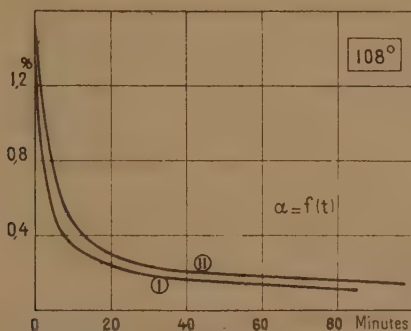


Fig. 20.

peu et tout se passe comme si le polonium devenait de plus en plus difficile à vaporiser, c'est-à-dire adhérerait de plus en plus énergiquement au support.

Or, le travail d'extraction u_0 d'un atome de polonium se compose de deux parties :

a) Le travail d'extraction u_1 employé à la rupture de la liaison polonium-nickel et qui représente l'affinité de ces deux atomes l'un pour l'autre ;

b) Le travail d'extraction u_2 utilisé pour briser les forces qui unissent un atome de polonium aux atomes environnants et qui dépend du nombre de ses voisins.

Nous ne savons rien sur l'importance relative de ces travaux et suivant les hypothèses que nous sommes forcés de faire à ce sujet, nous envisageons deux interprétations de la décroissance de α avec t .

1° U_2 est négligeable devant u_1 — On peut, dans ce cas, considérer que tous les atomes de polonium sont liés au nickel de la même façon (par exemple par leurs valences primaires) et demandent le même travail d'extraction. L'explication des faits observés exige alors l'intervention d'un phénomène nouveau (comme la diffusion du radioélément

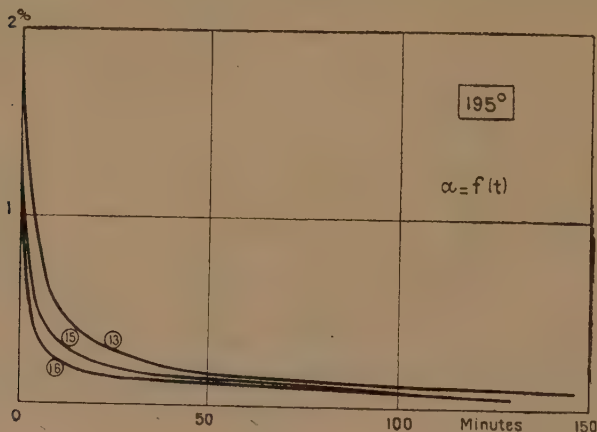


Fig. 21.

dans son support), capable de modifier ce travail au cours de la vaporisation ;

2° U_2 n'est pas négligeable devant u_1 — On en déduit que le travail d'extraction est nécessairement variable d'un atome à l'autre, et ce fait suffit à expliquer les résultats obtenus.

En effet, Mlle Chamié [17] a montré que les atomes d'un radioélément déposés sur un support n'étaient certainement pas tous isolés, mais au moins en partie, groupés par paquets constituant sur le support des espèces d'îlots actifs renfermant sans doute un nombre variable d'atomes.

C'est également la conclusion qu'imposent certains faits comme la cristallisation de couches amorphes obtenues par condensation de vapeurs métalliques car on est conduit à.

penser, pour les expliquer, que les atomes superficiels d'un corps sont mobiles et constituent une sorte de gaz à deux dimensions. Les atomes doivent alors, au hasard de leurs rencontres, s'attacher et constituer des agrégats stables formés par la réunion de deux ou plusieurs atomes.

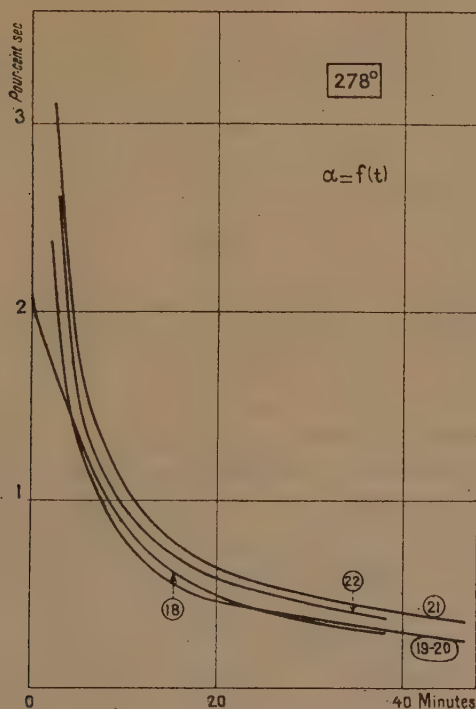


Fig. 22.

Il est donc nécessaire d'admettre que les atomes de polonium ne peuvent être isolés sur le réseau du nickel, mais sont liés à un nombre variable d'atomes voisins, nombre égal au maximum à 6 si l'on admet que ces liaisons s'effectuent par les valences secondaires.

Suivant le nombre de leurs attaches, c'est-à-dire la gran-

deur de leur travail d'extraction u_2 , on pourra classer les atomes de polonium en plusieurs groupes, d'importances inégales, sans doute variables d'une source à l'autre, et peut-être même également variables au cours d'une expérience.

On peut alors considérer chaque source comme un mélange d'atomes de polonium inégalement attachés. Les atomes faiblement liés partant en grande partie au début de l'expérience, la vaporisation portera sur des atomes de plus en plus énergiquement fixés, et l'on ne peut s'étonner que α ne soit pas constant. On s'explique également avec cette hypothèse l'inégale « facilité de vaporisation » des sources et le manque de simplicité de la fonction :

$$\alpha = f(t)$$

qu'il n'est pas possible de calculer étant donnée l'ignorance complète où nous sommes, du nombre de groupes et de la répartition du polonium entre eux.

La deuxième hypothèse paraît donc fournir une explication très satisfaisante des faits, mais rien ne nous autorise à abandonner celle de la pénétration des atomes de Polonium dans le nickel, émise depuis longtemps déjà par Madame Curie pour expliquer bien des anomalies dans le comportement des radioéléments déposés sur un support. Wertenstein [18], en effet, a pu, à 400°, mesurer le coefficient de diffusion du polonium dans l'or, et des expériences faites à l'Institut du Radium ont montré que cette pénétration s'effectuait, sous certaines conditions, dès la température ordinaire.

Il est donc vraisemblable que ces deux hypothèses doivent renfermer chacune une part de vérité et que le phénomène résulte de l'enchevêtrement des différents mécanismes envisagés, c'est-à-dire :

1° Distribution du polonium en groupes caractérisés par des travaux d'extraction différents, avec modification possible de cette répartition au cours de la chauffe ;

2° Pénétration du polonium dans le support par diffusion thermique.

§ 5. — **Conclusions.** — Les courbes de vaporisation à température constante montrent donc que :

1° La loi de disparition n'est pas exponentielle : α décroît avec t ;

2° La vaporisation du Polonium s'effectue sur nickel à températures très basses. A 350° par exemple, 90 o/o des atomes actifs ont quitté le nickel cinq minutes après le début de l'expérience;

3° Dès que la température dépasse 200°, la courbe de vaporisation à température constante ne trahit plus les propriétés que d'une fraction de polonium en expérience, fraction qui diminue rapidement quand la température s'élève. C'est la détermination des courbes de vaporisation à températures croissantes, qui nous permettra de suivre la volatilisation de toute la masse du polonium en expérience.

III. — Les courbes de vaporisation à température croissante.

Nous avons déterminé ces courbes en mesurant la quantité de polonium vaporisé à chaque instant.

$$s = f(t).$$

lorsque la température T croît avec une *vitesse constante* a :

$$T = a.t.$$

En éliminant le temps t entre ces 2 équations, on obtient pour chaque vitesse de chauffe a (nombre de degrés parcourus par seconde) la courbe liant la quantité de Polonium évaporé à la température :

$$s = f\left(\frac{T}{a}\right).$$

Cette étude est divisée en 4 paragraphes :

1^o Vaporisation des sources sur nickel obtenues par dépôt électrochimique ;

2^o Vaporisation des sources sur nickel obtenues par condensation ;

3^o Vaporisation des sources sur platine obtenues par dépôt électrochimique ;

4^o Vaporisation des sources sur platine obtenues par condensation.

§ 1. Sources sur nickel obtenues par dépôt. — a) EXPÉRIENCES QUALITATIVES. — Les premières expériences représentées

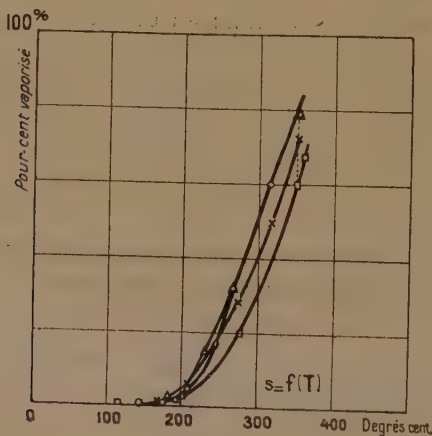


Fig. 23.

sur la figure 23 furent surtout qualitatives, et la vitesse de chauffage n'était pas régulière.

Elles caractérisent bien l'allure du phénomène et présentent la forme qu'on retrouve au cours de toutes les autres expériences et qu'avaient obtenu Loria, Barratt et Wood pour le thorium B déposé sur platine.

Au point de vue pratique, on remarque que, grossièrement, la vaporisation « commence » aux environs de 200°, sa

vitesse demeure ensuite à peu près constante, et lorsque 65 à 70 o/o du polonium se sont évaporés (ce qui demande deux minutes), elle s'éteint très lentement.

b) EXPÉRIENCES QUANTITATIVES. — 1^o *Résultats expérimentaux.* — Nous avons utilisé 3 vitesses de chauffe.

I. — 195°/minutes.

II. — 42°/minutes.

III. — 8°/minutes.

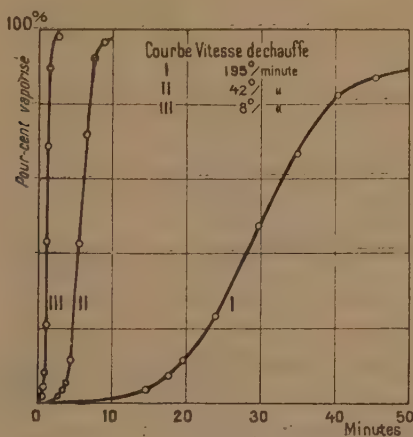


Fig. 24.

L'examen des courbes obtenues (fig. 24) montre, comme on pouvait s'y attendre, l'influence très grande de la vitesse de chauffe sur la courbe $s = f(t)$.

Mais si l'on construit les courbes :

$$s = f\left(\frac{T}{a}\right).$$

On constate un fait très intéressant (fig. 25) : les courbes ainsi obtenues varient faiblement avec la vitesse de chauffe et malgré des circonstances expérimentales très différentes

s'écarteront peu les unes des autres. La constance dans les résultats est bien meilleure qu'on ne pouvait le prévoir, et cette courbe qui va nous fournir, par son analyse, des renseignements sur l'attachement du polonium pour son support, est, à cause de sa régularité, excessivement précieuse

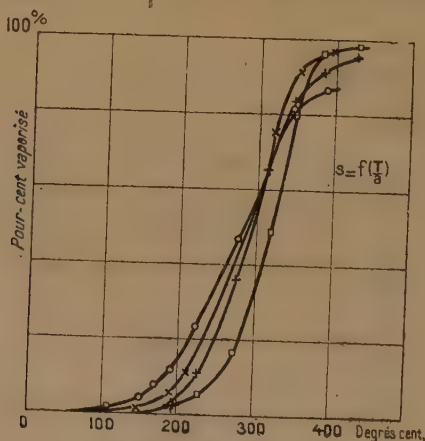


Fig. 25.

pour l'étude d'un phénomène aussi capricieux que celui de la vaporisation.

2° *Calcul de $\alpha = f(T)$.* — On calcule α par la méthode précédemment indiquée, c'est-à-dire par dérivation de la formule empirique des courbes :

$$s = f(t)$$

qui donne :

$$\frac{ds}{dt} = \alpha m$$

d'où l'on tire :

$$\alpha = \varphi'(t) = \varphi\left(\frac{T}{a}\right).$$

Il est assez difficile de traduire par une seule formule empirique les courbes en S que l'on obtient. Transformées en

logarithmes, elles se représentent à peu près par des expressions de la forme :

$$\log s = 2 - a.e^{bt}$$

Mais on obtient de meilleurs résultats en fractionnant la courbe en trois parties : deux courbes représentées chacune par une formule de la forme :

$$\log s = at^2 + bt + c$$

ou :

$$\log s = 2 - ae^{bt}$$

et une droite, tangente aux deux qui les raccorde (fig. 26).

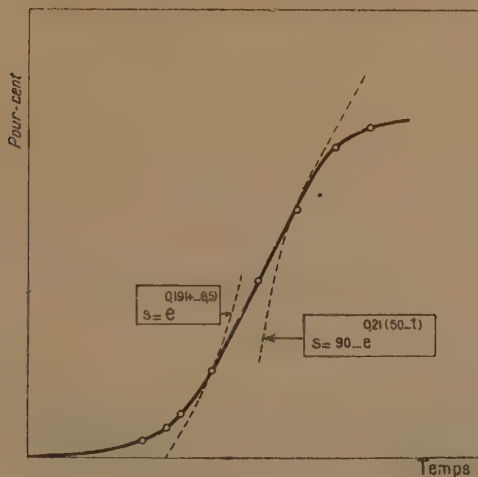


Fig. 26.

c) INTERPRÉTATION DES COURBES $\alpha = f(T)$. — L'examen des courbes révèle (fig. 27) :

1° Que le phénomène antagoniste de la vaporisation, mis en évidence dans les expériences à température constante, et qui tend à fixer le polonium dans son support, est aux basses températures peu important, mais son intensité croît très

rapidement avec T et finit par l'emporter sur la vaporisation, forçant α à passer par un maximum, puis à décroître alors que T croît toujours.

Le départ, au début du chauffage, des atomes faiblement

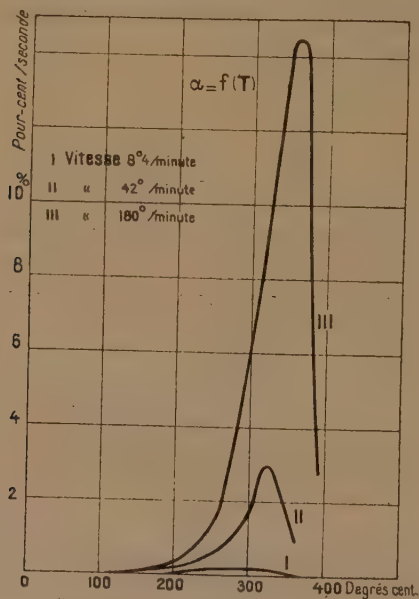


Fig. 27.

liés ne peut nous fournir une explication satisfaisante, car, ce phénomène doit être surtout important au début de l'expérience, son intensité devant varier grossièrement en sens inverse de m .

Il paraît beaucoup plus vraisemblable d'attribuer en grande partie ce phénomène à la pénétration du radioélément dans le support car le coefficient de diffusion croît, lui, exponentiellement avec T .

b) Que k dépend, dans une très large mesure, de la vitesse de chauffe ou, en d'autres termes, que la fraction vaporisée dans la seconde à une température donnée dépend

de la rapidité avec laquelle celle-ci a été atteinte comme le montre la figure 14.

Or, nous avons vu que les courbes $s = f(T)$ construites pour différentes vitesses de chauffe, divergent peu, malgré ces très larges variations de k . Il paraît donc se produire un phénomène de compensation, car la quantité s vaporisée lorsqu'on atteint la température T dépend à la fois de l'intervalle de temps t employé pour y parvenir et des valeurs de k dans cet intervalle, et il se trouve que plus l'intervalle est grand, plus k est faible.

La forme des courbes, à croissance très rapide, contribue à rendre sur un graphique les différences peu sensibles, bien que la compensation ne soit qu'approximative et que, pour une même température la quantité de polonium vaporisée puisse varier de 20 0/0 autour de la valeur moyenne. Les différentes courbes viennent s'inscrire cependant dans une bande assez étroite.

Mais si l'on change de support ou si l'on prépare des sources par une autre méthode, elle se déforme et trahit immédiatement un changement dans l'affinité du polonium pour son support.

La détermination de ces courbes $s = f(T)$ permet, en une seule expérience, de fixer, lorsqu'une source parcourt l'échelle des températures, l'allure générale de sa vaporisation. Et la forme de la courbe ou celle de la courbe $\log m = \varphi(T)$ dont la pente $= \alpha$ nous renseigne alors très suffisamment qualitativement sur la façon dont le Polonium est lié au support, pour qu'on n'aie pas besoin de calculer α .

§ 2. Sources sur nickel préparées par condensation. — Il était très intéressant de connaître le comportement de sources obtenues par condensation du Po gazeux. On obtient par ce procédé une couche de Po métallique très pur et on pouvait espérer que les atomes avaient peu de chances d'être groupés en paquets puisque les vapeurs métalliques sont

monoatomiques : des expériences faites avec Mlle Chamié nous ont montré que les atomes se groupaient en flots exactement comme dans le cas du dépôt électrochimique. La préparation des sources par ce procédé étant assez délicate nous n'avons pu en préparer qu'une. L'examen de la courbe de vaporisation révèle deux particularités intéressantes (fig. 28) :

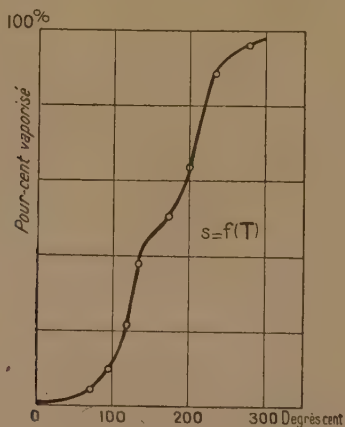


Fig. 28.

1° La courbe débute à basse température, presque dès la température ordinaire ;

2° Elle présente un temps d'arrêt vers 200°, puis repart beaucoup plus rapidement.

Si l'on construit la courbe $\log m$ on constate qu'elle présente deux inflexions, c'est-à-dire que la courbe de $\frac{d \log m}{dt}$ doit présenter 2 maxima.

On en déduit que le polonium condensé est composé de deux fractions bien différentes.

L'une faiblement liée, qui s'en va dès qu'on commence à chauffer la lame, l'autre liée comme sur les sources préparées par dépôt électrolytique, et qui s'évapore suivant le même rythme que celles-ci.

Il est vraisemblable d'après les expériences de Cockcroft (9) que les manipulations étant un peu longues, la surface de nickel se recouvre en partie, avant la condensation du Po, d'une couche de gaz adsorbé. Le polonium condensé sur cette couche se vaporiserait avec elle dès le début de l'expérience.

Il est intéressant de remarquer que Barratt et Wood, puis Loria avaient obtenu des courbes de même allure pour la vaporisation du radium C et du thorium C déposés par électrolyse sur du platine.

§ 3. Sources sur platine obtenues par dépôt. — La marche des expériences et l'analyse des courbes obtenues ne diffèrent en rien des méthodes utilisées pour les sources sur nickel.

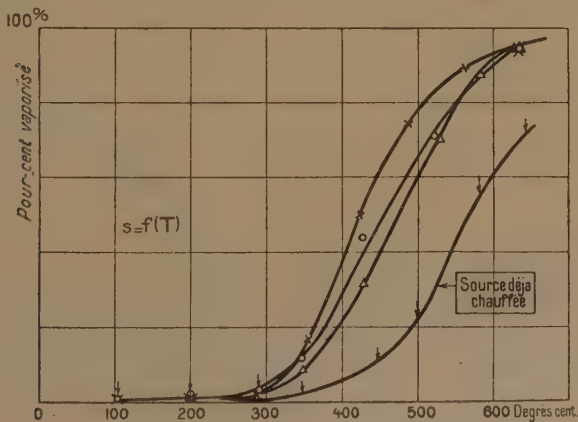


Fig. 29.

On obtient des courbes qui ont exactement la même allure, mais qui sont déplacées du côté des hautes températures. La vaporisation est plus tardive.

1° *Recherche de la constance.* — Utilisant des vitesses de chauffe constante (75°/minute) nous avons cherché à obtenir des résultats concordants.

La figure 29 résume les résultats obtenus.

La courbe jalonée de signes $\downarrow$ se rapporte à une source préalablement chauffée.

On voit que la constance, si elle est à peu près satisfaisante, n'est pas parfaite.

Quelles peuvent être les causes perturbatrices? Nous pensons que, étant donné l'inaltérabilité du platine, le soin particulier avec lequel on a nettoyé sa surface, on peut admettre qu'il ne peut y avoir intervention d'atomes étrangers et que le Polonium se trouve en contact direct avec une surface de platine pur.

Nous admettrons comme dans le cas du nickel que ces irrégularités viennent du fait qu'une source doit être considérée comme un mélange d'atomes inégalement liés au support.

2° *Influence de la vitesse de chauffe.* — Nous avons fait varier la vitesse de chauffe de 7 à 230°/minutes, et retrouvé

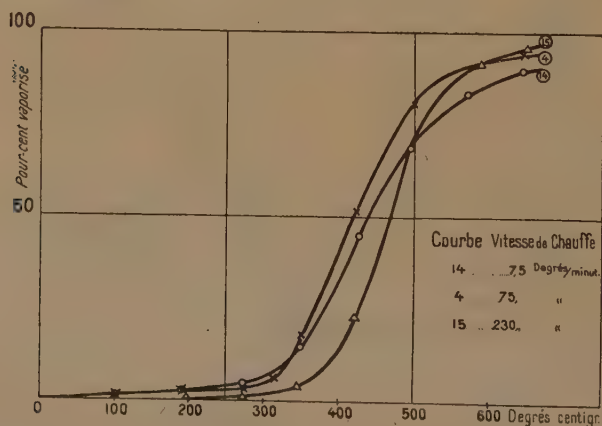


Fig. 30.

exactement les mêmes résultats (fig. 30) que sur le nickel, c'est-à-dire :

a) Il y a, sans doute, par pénétration du Polonium dans le support, augmentation rapide du travail d'extraction au cours de l'expérience.

b) Alors que α dépend dans une très large mesure de la vitesse de chauffe la quantité de Po vaporisé à une température donnée est approximativement indépendante du temps employé pour y parvenir, et par suite sensiblement constante.

§ 4. Sources sur platine obtenues par condensation. — La figure 31 résume les résultats obtenus. On constate tout

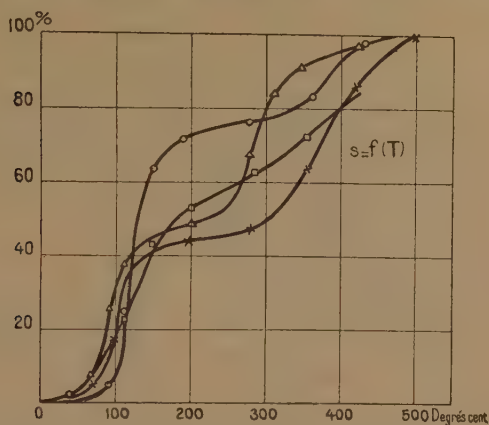


Fig. 31.

d'abord de grandes irrégularités dans la forme des courbes qui ne sont plus du tout comparables comme dans le cas de sources obtenues par dépôt électrochimique.

On retrouve, nettement établi, le fait constaté dans le cas du nickel, que la courbe présente deux inflexions, c'est-à-dire que le polonium est lié de deux manières différentes : l'une très faible, venant sans doute d'un mauvais dégazage de la surface, l'autre comparable aux liaisons dans les sources électrochimiques.

§ 5. Comparaison des courbes sur nickel et sur platine. — En construisant sur une même feuille toutes les courbes obtenues par vaporisation à température croissante du polonium

déposé sur nickel et sur platine on obtient deux bandes renfermant chacune les courbes d'un métal (fig. 32). Ces deux bandes, de même allure, sont nettement séparées et il faudrait pour les réunir faire effectuer à la courbe du nickel une trans-

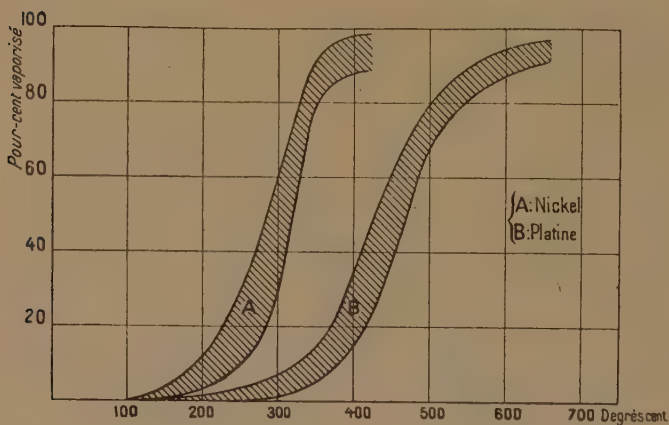


Fig. 32.

lation parallèle à l'axe des températures d'environ 150° vers les hautes températures. On en déduit que :

L'arrachement d'un atome de polonium hors du platine, nécessite un travail supérieur à l'arrachement hors du nickel.

La vaporisation du nickel « commence » grossièrement vers 200° , tandis que la vaporisation sur platine « commence » vers 350° .

§ 6. Conclusions qui se dégagent de l'étude de la vaporisation dans le temps. — 1^o La vaporisation est un phénomène complexe car il est, sans doute, accompagné d'un phénomène antagoniste la pénétration du radioélément dans le support.

2^o La vaporisation ne fournit que difficilement des résultats comparables, car elle s'effectue sur un mélange en proportions variables d'atomes inégalement liés.

3° Si l'on chauffe à températures croissantes du polonium, la masse vaporisée lorsqu'on parvient à une certaine température est, dans les circonstances où nous sommes placés, à peu près indépendante du temps employé pour y parvenir.

Il en résulte que les courbes liant la masse vaporisée à la température sont, quelle que soit la vitesse de chauffe, très voisines, et se groupent dans une bande assez étroite (fig. 32). La position de ces bandes dans l'échelle des températures permet la comparaison de l'ordre de grandeur des travaux d'extraction d'un radioélément hors de supports différents. Nous avons trouvé par cette méthode que le polonium est plus solidement fixé par le platine que par le nickel.

CONCLUSION

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante :

1^o La notion de température de vaporisation adoptée par la plupart des auteurs qui ont étudié la volatilisation des radioéléments ne paraît pas susceptible d'une définition précise et doit être abandonnée.

2^o Nous avons déterminé la loi suivant laquelle se distribuent dans l'espace les atomes de polonium vaporisés hors d'une surface de nickel. En accord avec les prévisions de la théorie cinétique, vérifiées par l'étude de la vaporisation des métaux, cette distribution suit la loi du cosinus de Lambert. La simplicité et la facilité avec lesquelles ce résultat a pu être obtenu, mettent en relief les avantages incontestables que présente l'utilisation des radioéléments dans la résolution de certains problèmes délicats de la théorie cinétique.

3^o Une méthode nouvelle, permettant la mesure précise de la quantité d'un radioélément vaporisé en fonction du temps a été décrite.

4^o Malgré toutes les précautions prises et le soin minutieux apporté à la préparation des sources, la vaporisation fournit des résultats qui bien que comparables, sont assez capricieux. On propose de ce fait une explication en admettant que les sources sont constituées par un mélange en proportions, variables pour chacune, d'atomes de polonium liés plus ou moins étroitement au support.

5° L'étude de la quantité de Polonium vaporisée en fonction du temps, à température constante, montre que l'expression mathématique de la loi suivie n'est pas simple.

6° L'étude de la quantité de Polonium vaporisée en fonction de la température lorsqu'on utilise des vitesses de chauffe différentes montre que, à une certaine température :

a) La vitesse de vaporisation dépend dans de larges limites du temps employé pour parvenir à la température choisie, c'est-à-dire de la vitesse de chauffe.

b) La quantité vaporisée est à peu près indépendante de ce temps et uniquement fonction de la température. Les courbes obtenues sont très régulières et permettent de caractériser parfaitement la vaporisation d'une source.

c) A la vaporisation se superpose un phénomène antagoniste, sans doute la diffusion thermique, qui tend à faire pénétrer le polonium dans son support.

7° Les sources obtenues par condensation du Polonium gazeux fournissent des résultats moins réguliers que ceux des sources préparées par dépôt électrochimique.

8° L'arrachement d'un atome de polonium hors du platine nécessite un travail supérieur à l'arrachement hors du nickel.

En terminant ce travail il m'est agréable de pouvoir témoigner à Madame Curie de mon infinie gratitude pour l'accueil qu'elle a bien voulu me réserver à son laboratoire et la remercier de son bienveillant et sûr appui, au cours de recherches souvent délicates.

A M. Holwech dont l'inépuisable et souriante bonne grâce sait toujours trouver le remède élégant aux difficultés expérimentales les plus désespérantes, j'exprime ma bien sincère reconnaissance.

Que M. Debierne dont les conseils m'ont été si précieux

pour conclure trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour sa très grande obligeance.

A mes camarades de laboratoire dont la cordialité et l'amitié sans défaut m'ont permis de passer des heures si vivantes et si riches dans l'atmosphère éminemment favorable au travail qui règne au Laboratoire Curie, j'adresse mes sentiments bien amicaux.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

I. — La vaporisation des radioéléments.

- CURIE. — *Comptes rendus*, t. 126, 1898.
VON LERCH. — *Drudes Annalen*, 1903.
MISS GATES. — *Philosophical Review*, t. 16, 1903.
CURIE et DANNE. — *Comptes rendus*, t. 138, p. 748, 1904.
— *Le Radium*, p. 209, 1905.
MEYER et SCHWEIDLER. — *Wien Berichte*, p. 325, 1905.
MISS SLATER. — *Philos. Magazine*, p. 628, 1905.
BRONSON. — *Le Radium*, p. 341, 1905.
— *Le Radium*, p. 72, 1906.
— *Le Radium*, p. 231, 1906.
— *Philos. Magazine*, vol. 11, p. 810, 1906.
MAKOWER. — *Proc. Roy. Soc.*, p. 241, 1906.
LEVIN. — *Phys. Zeitsch.*, vol. 7, p. 812, 1906.
MAKOWER et RUSSELL. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 79, p. 158, 1907.
LEVIN. — *Phys. Zeitsch.*, p. 133, 1907.
BRONSON. — *Proc. Roy. Soc.*, vol. 78, p. 793, 1907.
ENGLER. — *Le Radium*, p. 278, 1908.
— *Annalen der Physik*, t. 26, p. 483, 1908.
SCHMIDT. — *Phys. Zeitsch.*, vol. 9, p. 113, 1908.
MAKOWER. — *Le Radium*, p. 51, 1909.
— *Manchester Memoirs*, t. 53, 1909.
SCHMIDT et CERMACK. — *Phys. Zeitsch.*, vol. 11, p. 793, 1910.
A. S. RUSSEL. — *Proc. Roy. Soc.*, vol. 86, p. 240, 1911.
SCHRADER. — *Le Radium*, p. 357, 1912.
— *Phil Mag.*, t. 24, p. 125, 1912.
RUSSELL. — *Phil. Mag.*, t. 24, p. 134, 1912.
— *Le Radium*, p. 359, 1912.
MARSDEN et WILSON. — *Phil. Mag.*, p. 354, 1913.
PANETH et HEVESY. — *Mitteilungen des Institutes fur Radiumforschung*, n° 45, 1913.
RAMSAUER. — *Le Radium*, p. 100, 1914-1919.
BARRATT et WOOD. — *Le Radium*, p. 199, 1914-1919.
— *Proc. Phys. Soc.*, vol. 26, p. 248, 1914.
A. B. WOOD. — *Phil. Mag.*, vol. 28, p. 808, 1914.
— *Proc. Roy. Soc.*, vol. 91, p. 543, 1915.

- FLECK. — *Phil. Mag.*, vol. 29, p. 321, 1915.
 LORIA. — *Mitteilungen des Inst. für Rad.*, nos 81 et 83, 1915.
 A. B. WOOD. — *Phil. Mag.*, vol. 32, p. 364, 1916.
 E. RONA et E. A.-W. SCHMIDT. — *Mitt. des Inst. für Rad.*, n° 214, 1928.

II. — Bibliographie générale.

- (1) H. LANGMUIR. — *Journal of Amer. chem. Soc.*, t. 38, p. 2220, 1916.
 — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, vol. 3, p. 141, 1916.
 (2) JONES, LANGMUIR et MACKAY. — *Physical Review*, vol. 30, p. 201, 1927.
 (3) FRENKEL. — *Zeit. für Physik*, vol. 26, p. 117, 1924.
 (4) KNUDSEN. — *Annalen der Physik*, t. 48, p. 1113, 1915.
 — *Annalen der Physik*, t. 50, p. 472, 1916.
 — *Annalen der Physik*, t. 52, p. 105, 1917.
 (5) WEYSSENHOFF. — *Ann. der Phys.*, t. 58, p. 505, 1919.
 (6) VOLMER. — *Zeits. für Phys.*, vol. 9, p. 193, 1922;
 VOLMER et ESTERMAN. *Zeits. für Phys.*, vol. 7, p. 1, 1921.
 (7) ESTERMAN. *Zeits. Phys.*, vol. 106, p. 399, 1923.
 — *Zeits. für Electrochemie*, t. 31, p. 441, 1925.
 (8) CHARITON et SEMENOFF. — *Zeits. für Phys.*, vol. 25, p. 287, 1924.
 (9) COCKCROFT. — *Proc. of Roy. Soc.*, vol. 119, p. 301, 1928.
 (10) MEYER et SCHWEIDLER. — *Radioactivität*.
 (11) MARCKWALD. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, t. 35, 1902.
 — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, t. 36, 1902.
 (11) V. LERCH. — *Ann. der Phys.*, t. 12, 1903.
 (12) HEVESY. — *Phil. Mag.*, t. 23, 1912.
 (12) HEVESY et PANETH. — *Wien. Ber.*, t. 122, 1913.
 — *Wien Ber.*, t. 123, 1914.
 — *Wien Ber.*, t. 124, 1915.
 (13) MME WERTENSTEIN. — *Soc. Sc. Varsovie*, 1917.
 (14) JOLLIOT. — *Comptes Rendus*, t. 184, p. 1325, 1927.
 (15) R. W. WOOD. — *Phil. Mag.*, vol. 30, p. 300, 1915.
 (16) RIBAUD et NIKITINE. — *Ann. de Physique*, t. 7, p. 5, 1928.
 (17) Mlle CHAMIE. — *Comptes Rendus*, t. 184, p. 1243, 1927.
 — *Comptes Rendus*, t. 185, p. 770, 1927.
 — *Comptes Rendus*, t. 185, p. 1277, 1927.
 (18) WERTENSTEIN. — *Journal de Physique*, p. 324, 1923.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	
§ 1. — Quelques définitions	1
§ 2. — Cinétique classique de la sublimation.	1
§ 3. — Les théories de Langmuir.	3
§ 4. — La notion de température de vaporisation.	7
§ 5. — La vaporisation des radio-éléments.	9
§ 6. — Intérêt qui s'attache à l'étude de la vaporisation des radio-éléments	12
§ 7. — But et plan du travail.	14

Première partie. — PRÉPARATION DES SOURCES

§ 1. — Le polonium. — Préparation et mesure	16
§ 2. — Nettoyage du ruban	17
§ 3. — Activation par voie humide	19
§ 4. — Le dépôt électro-chimique	21
§ 5. — Activation par voie sèche.	25

Deuxième partie. — LA VAPORISATION DANS L'ESPACE

§ 1. — Principe de la méthode	28
§ 2. — Données théoriques	28
§ 3. — La réalisation	31
§ 4. — Dispositif expérimental	31
§ 5. — Vide	33

	Pages
§ 6. — Condensation de la vapeur de polonium . . .	35
§ 7. — Marche d'une expérience	37
§ 8. — Détermination expérimentale de la répartition	38
§ 9. — Résultats	40
Conclusion	42

Troisième partie. — LA VAPORISATION DANS LE TEMPS

A. — Détermination d'une courbe de vaporisation.

§ 1. — Principe de la méthode	43
§ 2. — Appareil	44
§ 3. — Mesure de la température	48
§ 4. — Description d'une expérience	56
§ 5. — Exemple numérique d'une détermination	57
§ 6. — Approximation dans les résultats	59

B. — Etude du phénomène.

I. — Recherche de la constance dans les résultats obtenus.

§ 1. — Critique des expériences et classement	61
§ 2. — Conclusion	64

II. — Courbes de vaporisation à température constante.

§ 1. — Résultats expérimentaux. — Discussion	65
§ 2. — Présentation des résultats	69
§ 3. — Calcul de α	70
§ 4. — Interprétation des courbes	71
§ 5. — Conclusion	75

III. — Courbes de vaporisation à température croissante.

§ 1. — Sources sur nickel obtenues par dépôt	76
§ 2. — Sources sur nickel obtenues par condensation	81

	Pages
§ 3. — Sources sur platine obtenues par dépôt . . .	83
§ 4. — Sources sur platine obtenues par condensation	85
§ 5. — Comparaison des résultats sur nickel et sur platine	85
§ 6. — Conclusions.	90
BIBLIOGRAPHIE	91

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

L'électrolyse des radioéléments.

VU ET APPROUVÉ : •

Paris, le 27 juillet 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur,

L'Inspecteur d'Académie,

A. MAURELLET.

